

**ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**TARTU STATE UNIVERSITY**



# **РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

## **ORGANIC REACTIVITY**

**ТОМ V VOL.**  
**ВЫП. 2 (16)ISSUE**  
**Июль 1968 July**

**ТАРТУ ★ ТАРТУ**

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ V VOL.  
ВЫП. 2 (16) ISSUE  
Июль 1968 July

ТАРТУ ★ ТАРТУ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том V, вып. 2 (16)

июль 1968

На русском языке

Резюме на английском языке

Тартуский государственный университет

СССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18

-----  
Ответственный редактор В.А. Палым

=====

Ротапринт ТГУ 1968. Сдано в печать 2/VII 1968. Печ.  
листов 17,25 (условных 15,7). Учётно-издат. листов  
14,9. Тираж 800 экз. Бумага 30x42/4. МВ 04396.  
Заказ № 440.

Цена 1 руб.

# СОДЕРЖАНИЕ

## I. Эффекты строения

стр.

А.А. Туровский, Р.В. Кучер, Ф.Б. Моин, Применение принципа аддитивности для расчета энергии активации реакции роста цепей жидкофазного окисления. . . . .	288
А.И. Тальвик, С.О. Хийдмаа, Кинетика кислотно-основного катализа иодирования альдегидов. .	297
С.М. Шейн, Л.А. Сучкова, Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду XXXII. Кинетика реакций 2,4-дизамещенных хлорбензолов с <i>n</i> -толуидином в бензоле, метиловом спирте и диметилформамиде. . . .	310
Л.М. Литвиненко, Г.Д. Тицкий, В.А. Тарасов. О-Нуклеофильный катализ. Исследование влияния ацильного радикала в амидах карбоновых кислот на их каталитическую активность в реакциях ацилирования <sup>x/</sup> . . . . .	325
А.В. Финкельштейн, Г.А. Реутов, Спектры поглощения и реакционная способность некоторых гетероциклических соединений. I. Гидрирование производных нитрофурана на палладиевой черни. . .	341
И.С. Бердинский, Г.С. Посягин, В.Ф. Усть-Качкинцев, Замещенные гидразиды оксикарбоновых кислот. LX. Кинетика бензоилирования орто-замещенных фенилгидразидов бензиловой кислоты. . . . .	350
В.Г. Тимотхеус, А.И. Тальвик, Исследование ионизации этиловых эфиров $\alpha$ -Нитрокарбоновых кислот. Влияние объемистых заместителей. .	357
Р.В. Визгер, Р.В. Сендега, Реакции нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода в непредельных эфирах ароматических сульфокислот и алкенилгалогенидах. . . . .	362



- В.С. Караван, Т.Е. Жеско, Н.Я. Цапова, стр.  
Т.И. Темникова, О влиянии растворителя в  
реакциях алкилирования п-толуидина  $\alpha$ -бром-4-х-  
-дезоксibenзоинами. . . . . 375
- С.М. Шейн, А.В. Евстифеев, В.Ф. Стари-  
ченко, Нуклеофильное замещение в ароматическом  
ряду. XXXV. Кинетика реакций бромбензола, о-, м-, п-  
-дibромбензолов и п-бромфенилметилсульфона с алкого-  
лятами натрия в среде соответствующих безводных  
спиртов. . . . . 384
- И.Л. Багал, К вопросу о влиянии заместителей на  
электронные спектры замещенных бензола. . . . . 402

## II. Механизмы реакции

- Г.И. Денис, С.И. Ионайтис, П.Ф. Буцкус,  
Изучение кинетики взаимодействия  $\beta$ -хлорпропио-  
нитрила с нуклеофильными реагентами. . . . . 415
- Л.Э.И. Эррелине, Т.К. Родима, Ю.Л. Хал-  
дна, Исследование основности 2-бутанона. . . . . 419
- В.А. Соколенко, Кинетика метанолиза хлористого  
пикрила в присутствии фторидов щелочных металлов. . 429
- Б.А. Трофимов, А.С. Атавин, О.Н. Вылег-  
жанин, Кинетика и механизм электрофильного  
присоединения к алкоксиэтиленам. I. Два механизма  
переноса протона в реакции присоединения спиртов  
к виниловым эфирам. . . . . 441
- И.А. Романский, И.О. Шапиро, А.И. Ша-  
тенштейн, О катализе реакции дейтеробме-  
на толуола димсилом калия в диметилсульфоксиде. . . 452
- Т.И. Аслаповская, Е.Ю. Беляев, В.П.  
Кумарев, Б.А. Порай-Кошиц, К вопросу  
о строении и превращениях ароматических дизосоеди-  
нений. XLIV. Влияние строения и среды на характер  
перегруппировки Фишера-Хеппа. . . . . 456

### III. Эффекты среды

- Т.К. Родима, Ю.Л. Халдна, Э.Э.-Ю. Варьенд,  
Протонизация производных азулена в водной серной  
кислоте. . . . . 466
- Ю.Л. Халдна, Слабые основания в водных растворах  
сильных кислот. Роль специфической сольватации. . 489
- Ю.Р. Сийгур, Ю.Л. Халдна, Кондуктометрический  
метод исследования протонизации электронейтральных  
органических оснований в водных растворах минераль-  
ных кислот. VI Сложные эфиры, карбоновые кислоты. .547

- A.A. T o u r o v s k y, R.V. K o u c h e r, F.B. M o i n  
The Application of Additivity Principle for Calcula-  
tion of Activation Energy of Propagation Steps for  
Liquid-Phase Oxidation Reactions. . . . . 296
- A. T a l v i k, S. H i i d m a a, Kinetics of the Acid-  
-Base Catalyzed Iodination of Aldehydes. . . . . 309
- S.M. S h e i n, L.A. S u c h k o v a, Nucleophilic Substi-  
tion in Aromatic Series. XXXII. Kinetics of the  
Reactions of 2,4-Disubstituted Chlorobenzenes with  
p-Toluidine in Benzene, Methanol, and Dimethylforma-  
mide. . . . . 324
- L.M. L i t v i n e n k o, G.D. T i t s k i j, V.A. T a -  
r a s o v, O-nucleophilic Catalysis. The Investi-  
gation of the Acyl Radical Influence in Amides of  
Carboxylic Acids on Their Catalytic Activity in the  
Reactions of Acylation. . . . . 340
- A.V. F i n k e l s t e i n, G.A. R e u t o v, Absorption  
Spectra and Reactivity of Some Heterocyclic Compo-  
unds. I The Hydrogenisation of Derivatives of Nit-  
rofuran on Palladium Black. . . . . 349
- I.S. B e r d i n s k i i, G.S. P o s y a g i n, V.F. U s t -  
-K a t c h k i n t s e v, Substituted Hydrazides of  
Hydroxylcarboxylic Acids. LX. The Kinetics of Benzoy-  
lation of o-Substituted Phenylhydrazides of Benzilic  
Acids. . . . . 356
- V. T i m o t h e u s, A. T a l v i k, Ionization of  
Ethyl  $\alpha$ - Nitrocarboxylates. Dependence on Bulky  
Groups. . . . . 361
- R.V. V i s h e r t, R.V. S e n d e h a, Nucleophilic  
Substitution Reactions at the Aliphatic Carbon  
Atom of the Unsaturated Esters of Aromatic Sulpho-  
nic Acids. . . . . 374

V.S. Karavan, T.E. Zhesko, N.Y. Tsapova, T.I. Temnikova, The Effect of Solvents in Alkylation Reactions of N-toluidine with $\alpha$ -Bromo- -4-X-Desoxybenzoins. . . . .	383
S.M. Shein, A.V. Evstifejev, V.F. Starich chenko, Nucleophilic Substitution in the Aro- matic Series. XXXV. Kinetics of the Reactions of Bromobenzene o-,m-,p-Dibromobenzenes and p-Bromo- methylsulphonylbenzenes with Sodium Alkoxides in the Medium of the Corresponding Anhyrous Alcohols. 40I	40I
I.L. Bagal, Concerning the Substituend Effects on Benzene Derivatives Electronic Spectra. . . . .	4I3
II. Reaction Mechanisms	
G. Dienys, S. Jonaitis, P. Buckus, The Kinetics of Interaction Between $\beta$ -Chloro- propionitrile and Nucleophilic Reagents. . . . .	4I8
L.E. Erreline, T.K. Rodima, Ü.L. Hal- dna, Basicity of 2-Butanone. . . . .	428
V.A. Sokolenko, Kinetics of Metanolysis of Picril Chloride in the presence of fluorides of alkali metals. . . . .	440
B.A. Trofimov, A.S. Atavin, O.N. Vileg- janin, Electrophilic Addition to Alkoxy Ethy- lenes. I. Two mechanisms of Proton Transfer in the Reaction of Addition of Ethanol to 2-Chloro-Ethyl- -Vinyl Ether. . . . .	450
I.A. Romanskiy, I.O. Shapiro, A.I. Sha- tenstein, Dimsyl ion Catalyzed Deuterium Exchange Between Toluene and Dimethylsulfoxide. .	455
T.I. Aslapovskaja, E.I. Beljaev, V.P. Kumarev, On the Structure and Reactions of Aromatic Diazocompounds. XLV. The Influence of the Structure and Medium on the Character of Fischer- -Hepp Rearrangement. . . . .	464

### III. Solvent Effects

- T. R o d i m a, Ü.L. H a l d n a, E. V a r j e n d,  
The Protonation of Azulenes in Aqueous Sulphyric  
Acids. . . . . 488
- Ü.L. H a l d n a, Weak bases in aqueous strong acids. The  
role of specific solvation. . . . . 546
- J.R. S i i g u r, Ü.L. H a l d n a, Basicity Studies of  
Organic Compounds by Conductometric Method. VI The  
Protonation of Some Esters and Carboxylic Acids. . 554

# ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА АДДИТИВНОСТИ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИЙ РОСТА ЦЕПЕЙ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ.

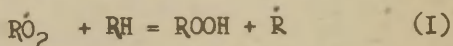
А.А.Туровский, Р.В.Кучер, Ф.Б.Моин

Донецкий государственный университет  
Кафедра физической химии

г. Донецк

Поступило 17 февраля 1968г.

Жидкофазное окисление углеводородов является сложным цепным процессом, протекающим по механизму вырожденно-разветвленных реакций. При не слишком низких давлениях кислорода реакция роста цепей заключается в бимолекулярном взаимодействии пероксирадикала с молекулой углеводорода



В настоящее время основным способом расчета энергии активации бимолекулярных радикальных реакций считается уравнение Поляни-Семенова /1/. Однако, во многих случаях расчет величин  $E$  по этому уравнению дает значения, отличающиеся от результатов экспериментальных энергий активации. В частности, это относится и к реакциям роста цепей реакций жидкофазного окисления углеводородов /2/.

В работе /3/ была показана возможность расчета энергии активации на основе применения принципа аддитивности энергии связей к активированному комплексу. Поэтому представляет интерес проверка применения указанного способа расчета к реакциям роста цепей жидко-



фазного окисления углеводородов и других органических веществ.

Для расчета энергии активации реакции (I) по полученному на основе принципа аддитивности соотношению

$$E = Q_{R-H} - Q_{R...H} - Q_{ROO...H} \quad (2)$$

необходимо знать энергии связей в активированном комплексе  $Q_{ROO...H}$  и  $Q_{R...H}$ . Величина  $Q_{R...H}$  для различных веществ может быть определена из надежных экспериментальных данных по кинетике реакций различных радикалов с углеводородами. Значения  $Q_{R...H}$  для некоторых молекул вычислены в /3/. Для расчета величины  $Q_{ROO...H}$  необходимо использовать надежные экспериментальные данные относительно хотя бы одной реакции типа (I). Целесообразно при этом выбрать реакцию  $RO_2$  с таким веществом  $RH$ , для которого имеется надежное значение  $Q_{R...H}$ . В частности, используя реакцию жидкофазного окисления декана, для которого  $Q_{R...H}$ , согласно данным /3/ равно 37,1 ккал, а энергия активации  $E = 11,5$  ккал можно найти:

$$Q_{RO_2...H} = Q_{R-H} - Q_{R...H} - E = 89 - 37,1 - 11,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

Найденное значение  $Q_{ROO...H}$  позволяет рассчитать энергии активации ряда других реакций типа (I).

В таблице I приведены некоторые, необходимые для дальнейших расчетов энергии связей атомов в молекулах и активированных комплексах.



Таблица 1

Энергии связей атомов в активированных  
комплексах и молекулах

Связь	$Q_{R...H}$ , ккал/моль	$Q_{R-H}$ , ккал/моль
$H...CHR_1R_2$	37,1	89
$H...CH-CH=CR_1R_2$	25,5	77
$H...CH-C_6H_5$   R	30,9	83
$H...OOR$   R	40,4	90

Указанные величины получены из литературных данных по кинетике реакций радикала  $\dot{C}H_3$  с соответствующими веществами. Методика расчета описана в [3]. Вычисленные значения энергий активации представлены в таблице 2.

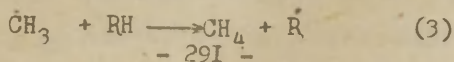
Таблица 2

Рассчитанные и найденные значения  
энергии активации реакции  $RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + \dot{R}$   
для различных веществ

Вещество	Е эксп. ккал моль	Е по урав. Поляни- Семенова ккал моль	Е аддит. ккал моль	Ссыл- ка на лите- рату- ру
1	2	3	4	5
1 декан	11,5	14,5	11,5	[5]
2 этилбензол	11,4	7,8	11,7	[6]
3 изопропилбензол	8,6	7,5	8,7	[7]
4 бутен -1	9,9	7,5	11,1	[8]

	I	:	2	:	3	:	4	:	5
5	Гептен -I		9,1		7,5		II, I		[9]
6	гексадецен-I		12,1		7,5		II, I		[9]
7	2, 4. 4-триметил- пентен-I		12,5		7,5		II, I		[9]
8	4-метилгептен-3		8,1		7,5		II, I		[9]
9	Октен-I		11,3		7,5		II, I		[10]
10.	этиллинолеат		4,2		5,5		7,0		[11]
			5,0		5,5		7,0		[12]
			-5,7		5,5		7,0		[13]
11	циклогексен		8,5		7,0		8,9		[14]
12	I-метилциклогексен		8,0		7,0		8,9		[14]
13	I,2-диметилцикло- гексен		7,5		7,0		8,9		[14]
14	I,3,5-триметил- циклогексен		7,0		7,0		8,9		[14]
15	этиловый спирт		4,5		-		12,1		[15]
	этиловый спирт (в бензоле)		14,3						

На основе принципа аддитивности можно утверждать, что разность энергий активации реакций двух различных радикалов  $\dot{R}_1$  и  $\dot{R}_2$  с одним и тем же химическим соединением является постоянной величиной, независимой от выбора вещества RH. В частности, с деканом имеем энергии активации 11,5 и 8,1 ккал/моль, соответственно, и можно заключить, что энергия активации р-ции (I) должна быть на 3,4 ккал больше, чем энергия активации реак-  
ции



Указанное обстоятельство позволяет оценить энергию активации реакции (I) в тех случаях, когда отсутствуют данные по энергии связи R-H в молекуле исходного окисляемого соединения. Так, например, для этилового спирта энергия активации реакции (3) равняется 8,7 ккал /3/. Поэтому энергия активации реакции (I) должна составлять 12,1 ккал.

Из приведенных данных (табл. 2) видно, что для ряда олефиновых углеводов значения  $E$ , рассчитанные на основе принципа аддитивности, вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Это согласие в некоторых случаях лучше, чем в случае расчетов по уравнению Поляни-Семенова. Подобная картина наблюдается также для реакций жидкофазного окисления алкилароматических углеводов, как это видно на примере этилбензола, а также изопропилбензола, если считать достоверным значение энергии связи  $C_{трет.} - H$ , в случае изопропилбензола равным  $74 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ .

В то время, отклонения экспериментально полученных значений энергии активации от рассчитанных на основе принципа аддитивности, наблюдается для полярных олефинов (напр. олеаты), а также для этилового спирта. Любопытно, что при окислении последнего вещества в бензольных растворах /15/, полученные значения энергии активации роста цепей близки к величинам, рассчитанным на основании принципа аддитивности. Это является следствием специфики проведения про-

цесса в жидкой фазе, где на кинетику реакции значительное влияние оказывает полярность среды. В жидкой фазе активированный комплекс, также как и исходные вещества — сольватирован. Уменьшение диэлектрической постоянной среды значительно уменьшает сольватацию комплекса, что приводит к росту энергии активации процесса. В этом случае условия протекания реакции приближается к газовой фазе, где межмолекулярное взаимодействие выражено очень слабо. Поскольку в расчетах значений  $E$  на основе принципа аддитивности не учитывается межмолекулярное взаимодействие, то становится понятным несоответствие рассчитанных значений с опытными для случая жидкофазного окисления полярных веществ или применения полярных растворителей. Соответствие найденных экспериментально энергий активации и рассчитанных по аддитивной схеме, свидетельствуют о том, что во-первых, аналогично газовым реакциям, потенциальная энергия активированного комплекса жидкофазных реакций является аддитивной величиной, состоящей из энергий связи между отдельными атомами, во-вторых, энергию активированной связи  $ROO...H$  можно считать постоянной величиной, практически не зависящей от природы радикала  $R$ . Действительно, влияние радикала  $R$  на величину активированной связи  $ROO...H$  должно быть незначительным /16-19/.

Учитывая выше сказанное о влиянии радикала  $R$  на величину активированной связи  $ROO...H$ , можно применить принцип аддитивности для оценки энергии

активации реакций роста цепей в процессе окисления органических веществ. Надежность получаемых значений энергии активации в конечном счете определяется достоверностью использованных значений энергий соответствующих разрываемых С-Н связей. Поэтому использование этого метода дает одинаковое значение энергии активации для гомологического ряда окисляемых веществ. Это видно из табл. 2, где для олефиновых углеводородов  $Q_{C-H} = 77$  ккал/моль и  $E = 11,1$  ккал/моль. Надежность используемых энергий связей  $Q_{C-H}$  является критерием надежности рассчитанных энергий активаций.

## В Ы В О Д Ы

1. Потенциальную энергию переходного состояния  $ROO...H...R$  можно представить суммой активированных связей  $ROO...H$  и  $R...H$ , как и для реакций в газовой фазе.
2. Показана возможность применения принципа аддитивности для расчета энергии активации реакций роста цепей при окислении углеводородов.



## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н.Н.Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Из-во АН СССР, М., 1958, стр.618.
2. И.В.Березин, Е.Т.Денисов, Н.М.Эмануэль, "Окисление циклогексана", Из-во Московского университета, 1962, стр.226-230.
3. Ф.Б.Моин. ДАН СССР, 52, 1169 /1963/.
- E.W.R.Steacie, Atom and free radical reactions  
N.Y., 1946.
5. Д.Г.Кнорре, З.К.Майзус, ДАН СССР, 112, 457/1957/.
6. В.Ф.Цепалов, В.Я.Шляпинтох. ДАН СССР, 124, 883/1959/.
7. С.Д.Казьмин, Р.В.Кучер, ДХ, 31, 3171 /1961/.
8. A.Chayvel, G.Clement, I.C.Balaceany, Bull.Chim.  
Soc., France, 10, 1775 /1962/.
9. I.L.Bolland, Trans.Far.Soc., 46, 360 /1950/.
10. L.Bateman, H.Hughes, J.Chem.Soc., 4594 /1952/.
11. I.L.Bolland, Proc.Roy.Soc., 186A, 218 /1946/.
12. I.L.Bolland, Trans.Far.Soc., 44, 669 /1948/.
13. L.Bateman, G.Gee, Proc.Roy.Soc., 195A, 376/1948/.
14. I.L.Bolland, Trans.Far.Soc., 46, 358 /1950/.
15. Г.Е.Заиков, З.К.Майзус, ДАН СССР, 150, 116 /1963/.
16. L.Salem, Proc.Roy.Soc., A259, 433 /1961/.
17. L.Salem, Proc.Roy.Soc., A264, 379 /1961/.
18. I.E.Lennard-Jones, Ann.Rev.Phys.Chem., 4, 167/1953/.
19. О.Синаноглу, Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, Из-во "Мир", М., 1966, стр.125-127.

The Application of Additivity Principle  
for Calculation of Activation Energy of  
Propagation Steps for Liquid-Phase

Oxidation Reactions

A.A.Tourovsky, R.V.Koucher, F.B.Moin

Donetzk State University

Received 17 February 1968.

Summary

On the ground of the experimental data /activation energies of propagation steps for the liquid-phase oxidation of hydrocarbons/ the applicability of the additivity principle for the calculation of the activation energy of propagation step of reactions has been shown.

Assuming that the nature of radical has only a little effect on the value of bond  $ROO...H$  we can write down:

$$E = Q_{R-H} - Q_{R...H} - Q_{ROO...H}$$



# КИНЕТИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА ИОДИРОВАНИЯ АЛЬДЕГИДОВ

А.И. Тальвик, С.О. Хийдмаа

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, гор. Тарту, Эст. ССР

Поступило 10 апреля 1968 г.

В работах <sup>1,2</sup> проведен анализ зависимости структуры активированного состояния реакции ионизации алифатических карбоновых кислот от реактивности исходного состояния и показано, что в этой реакции увеличение реактивности сопровождается сближением структуры активированного состояния с конечным. Признаком же смещения структуры активированного состояния могут служить как первичный кинетический изотопный эффект водорода, так и избирательность (см. <sup>2</sup>) системы. Обе величины известны для реакций кислотно-основной енолизации ацетона <sup>3</sup> и свидетельствуют о том, что активированное состояние кислотно-каталитической реакции по своей структуре ближе к конечному состоянию, чем активированное состояние основно-каталитической реакции. Следовательно, в первом случае можно ожидать более существенного влияния гиперконъюгационных и пространственных эффектов заместителей в карбокислоте.

Такое предположение высказывалось уже неоднократно <sup>4-6</sup>, но количественные данные, которые характеризовали бы влияние гиперконъюгации (или пространственного влияния) в реакциях кислотно-каталитической енолизации, пока еще отсутствуют. Они могут быть получены путем корреляционного анализа соответствующих экспериментальных данных согласно уравнению

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho^* \sigma^* + \delta E_s^0 + h \Delta n, \quad (1)$$

где  $\sigma^*$ ,  $E_s^0$  и  $\Delta n = \Delta n_H + \frac{\Delta n_C - C}{2.5}$  — постоянные, характеризующие индукционное, пространственное и гиперконъюгационное влияния заместителей. При этом необходимо рассматривать только такие

реакционные серии, где число водородных атомов у  $\alpha$ -углеродного атома является постоянным (см. <sup>7</sup>). Данные <sup>8,9</sup>, использованные Кардвеллом и Килнером <sup>4</sup>, уравнением (I) не описываются, по-видимому, из-за низкой точности разделения скоростей двух параллельных реакций енолизации (образуются две енольные формы). Если же рассматривать данные по бромированию фенилалкилкетонов <sup>10,11</sup>, где возможна только одна енольная форма, получаемый результат весьма ненадежен. Хотя метод наименьших квадратов дает для кислотно-каталитической реакции

$$\lg k' = (-0,26 \pm 0,07) + (-5,5 \pm 2,4) + (1,3 \pm 0,4) \sigma \quad (2)$$

и для основно-каталитической реакции

$$\lg k' = (-2,33 \pm 0,10) + (2,1 \pm 0,9) \sigma^*, \quad (3)$$

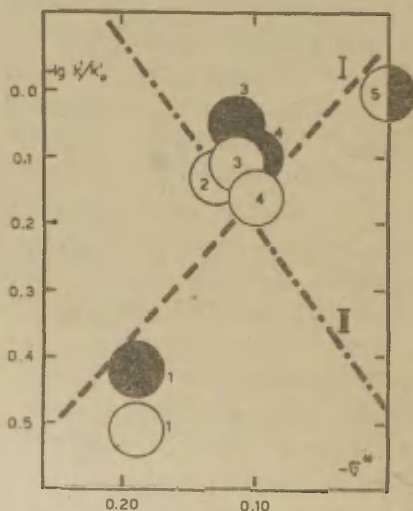
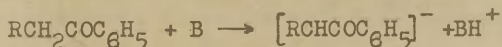
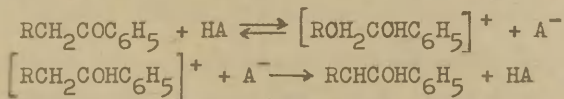


Рис. I. Зависимость логарифмов относительных констант скоростей бромирования фенилалкилкетонов при 45° от  $\sigma^*$ -постоянных заместителей для кислотно-каталитической (○) и основно-каталитической (●) реакции (R в RCH<sub>2</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 1- iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 2- C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 3- C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 4- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 5- CH<sub>3</sub>).

Средние ошибки регрессионных коэффициентов сравнимы с их наимвероятнейшими значениями. Иллюстрацией к этому служит рис. I, где представлена зависимость логарифмов относительных констант скоростей от  $\sigma^*$ -постоянных заместителей в случае обеих реакций. Зависимость I соответствует случаю  $\rho^* > 0$  и  $h \approx 0$ , II - случаю  $\rho^* < 0$  и  $h > 0$ . Ясно, что сделать выбор между этими двумя решениями на основе только чисто математических соображений рискованно. Для основно-каталитической реакции найденное решение ( $\rho^* > 0$ ,  $h \approx 0$ ) является приемлемым, так как скорость процесса определяется только легкостью разрыва СН связи



увеличивающегося под влиянием электроноакцепторных заместителей. Кислотно-каталитическая же реакция протекает в двух стадиях



(проблема механизма кислотного катализа подробно обсуждается в <sup>12,13</sup>), для которых влияние индукционных свойств заместителей имеет противоположное направление (для первой стадии  $\rho_1^* < 0$ , для второй  $\rho_2^* > 0$ ), и в зависимости от абсолютных значений чувствительностей  $\rho_1^*$  и  $\rho_2^*$  суммарное значение  $\rho^*$  может быть как положительной, так и отрицательной величиной. В реакциях кислотно-каталитической енолизации замещенных ацетофенов и бензилфенилкетонов <sup>14,15</sup> электроноакцепторные заместители уменьшают скорость суммарного процесса, т.е.  $\rho < 0$ , хотя в соответствующих основно-каталитических реакциях электроноакцепторные заместители ускоряют реакцию и  $\rho > 0$ . В принципе аналогичные результаты получены для производных ацетона <sup>16,18</sup>. Например, при переходе от ацетона к бромацетону каталитическая константа скорости иона гидроксония уменьшается более, чем на два порядка, а каталитическая константа гидроксильного иона повышается примерно столько-же <sup>16</sup>. Поэтому, как нам кажется, полученный выше результат ( $\rho^* < 0$ ) правильно отражает суммарное влияние индукционного эффекта на скорость кислотно-каталитической енолизации фенилалкилкетонов.

В настоящей работе исследовалась кинетика иодирования альдегидов  $R_1R_2CHCHO$  в растворах соляной кислоты и в буферных растворах хлоруксусной кислоты при  $25^{\circ}$ . Из данных кинетических измерений были определены бимолекулярные константы скоростей реакций между альдегидами и анионом хлоруксусной кислоты, кажущиеся бимолекулярные константы скоростей реакций между альдегидами и ионом гидроксония и между альдегидами и хлоруксусной кислотой, приведенные в таблице 2 (см. эксп. часть). В таблице I даны логарифмы статистически исправленных констант скоростей совместно с индукционными, пространственными и гиперконъюгационными характеристиками заместителей. Корреляционный анализ данных для серии  $RCH_2CHO$  привел к следующим результатам:

$$\lg k_{H_3O^+} = (-4,77 \pm 0,06) + (-1,51 \pm 0,30) \sigma^* + (0,28 \pm 0,04) \Delta n \quad (4)$$

$$(r=0,99, s=0,05) \text{ для кислотного катализа ионом гидроксония и}$$

$$\lg k_A = (-6,57 \pm 0,10) + (2,67 \pm 0,61) \sigma^* \quad (5)$$

( $r=0,99, s=0,16$ ) для основного катализа хлорацетатными ионами. В случае катализа хлоруксусной кислотой математическая обработка данных затруднена, но о близости значений регрессионных коэффициентов для обеих кислотно-каталитических реакций свидетельствует уже достаточно хорошая пропорциональная зависимость между величинами  $\Delta \lg k_{H_3O^+}$  и  $\Delta \lg k_{HA}$ .

Полученные результаты в принципе аналогичны результатам обработки данных серии фенилалкилкетонов, но они более надежны. Тем не менее нельзя не учитывать, что они также основываются на ограниченном количестве экспериментальных данных, область изменения заместителей довольно узка и некоторые константы скорости определены с большой погрешностью. Поэтому к наблюдаемому отсутствию влияния пространственных факторов в случае катализа ионом гидроксония надо относиться с осторожностью. Придавая величине  $\delta$  произвольные отрицательные значения и определив остальные регрессионные коэффициенты методом наименьших квадратов, можно показать, что средняя ошибка уравнения (4) становится равной со средней ошибкой 90-процентного доверительного интервала только в случае  $\rho^* > -0,7$ ,  $\delta < -0,4$ ,  $n > 0,4$ . Поэтому нам кажется обоснованным принять для этого

Таблица I

Логарифмы статистически исправленных констант скоростей ( $k' = \frac{k}{p}$ ) енолизации (указан 90-процентный доверительный интервал) и интенсивность структурных факторов

п/п	$R_1$ и $R_2$ в $R_1R_2CHCHO$	$\sigma^*$	$E_s^\circ$	$\Delta n$ для $\beta$ -положения относительно		$-\lg k'_{H_3O^+}$	$-\lg k'_{HA}$	$-\lg k'_{A^-}$
				$CH_3CH_2CHO$	$(CH_3)_2CHCHO$			
1	$CH_3$	0,000	0,00	3,0	0,0	4,10 $\pm$ 0,01	5,96 $\pm$ 0,04	5,76 $\pm$ 0,05
	$CH_3$	0,000	0,00					
2	H	0,490	0,25	-1,2	-4,2	4,83 $\pm$ 0,03	6,28 $\pm$ 0,04	7,25 $\pm$ 0,09
	$(CH_3)_2CH$	-0,190	-0,85					
3	H	0,490	0,25	-0,6	-3,6	4,77 $\pm$ 0,20		
	$C_8H_{17}$	-0,130 <sup>a</sup>	-0,53					
4	H	0,490	0,25	-0,6	-3,6	4,70 $\pm$ 0,01	6,18 $\pm$ 0,07	6,72 $\pm$ 0,07
	$C_2H_5$	-0,100	-0,27					
5	H	0,490	0,25	0,0	-3,0	4,79 $\pm$ 0,03	6,24 $\pm$ 0,09	6,44 $\pm$ 0,19
	$CH_3$	0,000	0,00					
6	H	0,490	0,25	-3,0 <sup>б</sup>	-6,0 <sup>б</sup>	5,92 $\pm$ 0,16	$\geq 7,0$	6,09 $\pm$ 0,09
	$C_6H_5CH_2$	0,215	-0,71					
7	H	0,490	0,25	-3,0	-6,0	4,96 <sup>в</sup>		
	H	0,490	0,25					

а - принимается  $\sigma_{C_8H_{17}}^* = \sigma_{C_4H_9}^*$ ; б - принимается, что влияние гиперконъюгации в начальном и активированном состояниях одинаково; в - по данным 19.



случая в качестве наиболее вероятных следующие интервалы чувствительностей:  $-1,5 < \rho^* < -0,7$ ,  $0 > \delta > -0,4$  и  $0,3 < h < 0,4$ . В случае же основного катализа аналогичный ход рассуждений приводит к выводу, что  $3,7 > \rho^* > 2,7$ ,  $0 > \delta > -0,2$  и  $0 < h < 0,2$ .

Неожиданный результат дает анализ влияния числа водородных атомов у  $\alpha$ -углерода. На рис. 2 представлена зависимость между логарифмами

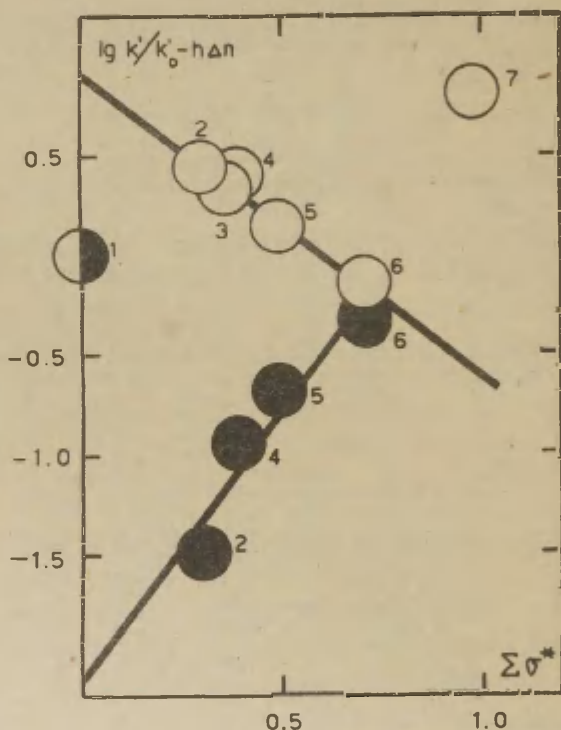


Рис. 2. Зависимость относительных констант скоростей  $\lg \frac{k'}{k'_0} - h\Delta n$  для катализа ионом гидроксония (○) и анионом хлоруксусной кислоты (●) от  $\Sigma\sigma^*$  (нумерация соответствует табл. I).

относительных констант скоростей, стандартизированных относительно  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ , и суммой  $\sigma^*$ -постоянных заместителей в случаях катализа ионом гидроксония и анионом хлоруксусной кислоты с учетом поправки на гиперконъюгацию. Видно, что в кислотно-каталитической реакции увеличение числа водородных атомов у  $\alpha$ -углерода резко повышает, а в основно-каталитической реакции — уменьшает скорость. Такое различие сохраняется для всего интервала вероятных значений регрессионных коэффициентов, указанных выше. Если допустить, что гиперконъюгация существенна и в начальном состоянии, то она должна уменьшить скорость иодирования соединений с большим числом водородных атомов у  $\alpha$ -углерода как в кислотно-каталитической, так и в основно-каталитической реакциях. Если ответственным за наблюдаемый эффект принять полярное сопряжение<sup>7</sup>, то увеличение числа водородных атомов должно в обоих случаях ускорить реакцию. Следовательно, с этих позиций нельзя объяснить наблюдаемые противоположные эффекты числа водородных атомов при  $\alpha$ -углеродном атоме. Если же признать это влияние неоднородным, то имеющиеся данные слишком ненадежны и скудны для каких-либо выводов.

### Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы:

- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$  — средняя фракция препарата "ч", т.к. 91–92°,  $n_D^{20}$  1,3903,  $d_4^{20}$  0,8035;
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$  — средняя фракция препарата "ч", т.к. 58–59°,  $n_D^{20}$  1,3730,  $d_4^{20}$  0,7991 (очистка производилась в атмосфере аргона);
- $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$  — средняя фракция препарата "ч", т.к. 73–75°,  $n_D^{20}$  1,3790,  $d_4^{20}$  0,8040;
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  — синтезированный из пропилового спирта<sup>20</sup>, т.к. 46,5–47,0°,  $n_D^{20}$  1,3640,  $d_4^{20}$  0,8106;
- $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CHO}$  — средняя фракция препарата "ч", т.к. 75–77° при 6,5 мм рт. ст.,  $n_D^{15}$  1,4310,  $d_4^{15}$  0,8274;
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  — синтезированный из соответствующего оксима<sup>21</sup>,



т.к. 100-110° при 10-13 мм рт.ст.,  $n_D^{20} 1,5224$ ,  
 $d_4^{20} 1,0120$ ;  
 $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  - перепарат "ч", дважды перекристаллизирован-  
 ный из эфира, т.пл. 62,5-63,0°;  
 $\text{I}_2$  - препарат "х.ч.", сублимированный.  
 Остальные реактивы марки "х.ч." использовались без дополни-  
 тельной очистки.

Скорость иодирования определялась по спектрофотометричес-  
 кой методике <sup>22,23</sup> в растворах соляной кислоты и буферных  
 растворах хлоруксусной кислоты в присутствии иодистого  
 калия. Добавка KI применялась для повышения чувстви-  
 тели спектрофотометрического метода и подавления побочной ре-  
 акции окисления альдегида. На скорость реакции иодирования  
 она не влияет <sup>9</sup>. Техника эксперимента была аналогична при-  
 мененной для нитроалканов с той разницей, что некоторые аль-  
 дегиды добавляли не в ампулах, а при помощи калиброванной  
 тем же альдегидом микропипетки. Соблюдение закона Ламберта-  
 Бера проверялось при разных концентрациях и отношениях буфер-  
 ных компонентов. Было найдено, что молярный коэффициент по-  
 гашения не зависит от них, равняясь в среднем  $22850 \pm 280$  при  
 350 нм.

Хотя в условиях  $\text{pH} \leq 4$  вероятность протекания реакции  
 окисления мала (см. <sup>24,25</sup>), были поставлены специальные опы-  
 ты для установления порядков реакции по альдегиду и иоду в  
 условиях отсутствия KI. Реакция имела строго первый порядок  
 по альдегиду и нолевой - по иоду. Исходя из этого, и факта  
 практического равенства констант скоростей в равных условиях  
 с добавкой KI и в отсутствии последнего, для большинства  
 альдегидов можно сделать вывод, что в примененных условиях  
 реакция окисления незначительна. Добавка KI уменьшила ско-  
 рость реакции только в случае гидрокоричневого альдегида, но  
 если в примененных условиях суммарная скорость расходования  
 иода и включает реакцию окисления, то только в слабом,  
 пропорциональном концентрации гидроксильных ионов.

Наблюдаемые мономолекулярные константы скоростей были  
 рассчитаны по уравнению

$$k_I = \frac{\Delta D}{\Delta t \cdot \varepsilon \cdot C}$$

( $\varepsilon$  – молярный коэффициент погашения иода,  $C$  – суммарная концентрация альдегида) и наблюдаемые бимолекулярные константы – из зависимости  $k_I$  от концентраций каталитически активных компонентов буферного раствора. При этом принималось, что концентрация протонизованной формы альдегида пропорциональна средней электрохимической активности иона гидроксония (см.<sup>26</sup>). Наблюдаемые бимолекулярные константы скоростей были пересчитаны исходя из предположения о равновесной гидратации альдегидов<sup>27</sup> в истинные по формуле

$$k_{\text{ист.}} = k_{\text{набл.}} \cdot \frac{K + 1}{K},$$

где  $K$  – константа диссоциации гидратированной формы альдегида. Значения  $K$  были взяты из<sup>28</sup> или (в случае изовалерианового, децилового и гидрокоричневого альдегидов) рассчитаны из зависимости

$$-\lg K = 1,897 \sigma^*.$$

(Это уравнение аналогично предложенному в<sup>27</sup>, но охватывает только альдегиды.) Значения наблюдаемых констант скоростей и примененных констант диссоциации приведены в таблице 2. Там же даны статистические поправки ( $p$ ), на которые необходимо делить значения истинных констант скоростей при сравнении разных альдегидов. Они численно равны количеству водородных атомов, способных к ионизации, так как согласно имеющимся литературным данным<sup>29</sup> и характеру кинетических кривых, полученных нами экспериментально, реакция иодирования протекает в данных условиях с эквимолекулярным количеством иода. (Аналогичные статистические поправки были учтены при анализе данных по бромированию фенилалкилкетонв).

Таблица II

Значения наблюдаемых бимолекулярных констант скоростей иодирования (указаны средние ошибки)

№ п/п	Альдегид	p	K	$10^6 k_{H_3O^+}$	$10^7 k_{HA}$	$10^7 k_{A^-}$	n <sup>a</sup>
1	изо- $C_3H_7CHO$	1	2,3	$49,5 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,2$	$11,0 \pm 0,6$	25
2	изо- $C_4H_9CHO$	2	1,7	$20,8 \pm 0,6$	$7,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	39
3	$C_9H_{19}CHO$	2	1,7	$21 \pm 10$			4
4	$C_3H_7CHO$	2	2,1	$23,1 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,6$	$2,8 \pm 0,2$	32
5	$C_2H_5CHO$	2	1,4	$18,8 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,4$	$4,3 \pm 1,0$	27
6	$C_6H_5C_2H_5CHO$	2	0,7	$1,0 \pm 0,2$	$\leq 0,4^b$	$6,8 \pm 1,7$	42
7	$CH_3CHO^{19}$	3	1,1	16,5			

a - число измерений;

b - оценили по среднему отклонению наблюдаемой мономолекулярной константы скорости.

### Выводы

Определены вероятные значения чувствительностей реакций кислотно- и основнокаталитической енолизации к индукционному, гиперконъюгационному и пространственному влияниям заместителей R в альдегидах  $RCN_2CHO$ .

Полученные результаты показывают, что влияние индукционного эффекта имеет в кислотно- и основнокаталитических реакциях противоположные направления. Влияния гиперконъюгации и пространственных факторов действуют в одном направлении, но они более существенны в случае кислотного катализа. Это является прямым подтверждением обоснованности предположения, что структура активированного состояния кислотнокаталитической реакции более близка к структуре енольной формы.

## Цитированная литература

1. R.P. Bell , Disc. Faraday Soc., 39, 16 (1965).
2. А.И. Тальвик, А.Э. Пихл, наст. сборник, 4, 822 (1967).
3. R.P. Bell, J.E. Crooks, Proc. Roy. Soc. (London), A286, 295 (1965).
4. H.M.E. Cardwell, A.E.H. Kilner, J. Chem. Soc., 1951, 2430.
5. H.M.E. Cardwell, J. Chem. Soc., 1951, 2442.
6. H. Shechter, M.J. Collis, R. Dessy, Y. Okuzuni, A. Chen, J. Am. Chem. Soc., 84, 2905 (1962).
7. А.И. Тальвик, А.Э. Пихл, наст. сборник, 4, 494 (1967).
8. H.M. Dawson, R. Wheatley, J. Chem. Soc., 1910, 2048.
9. H.M. Dawson, H. Ark, J. Chem. Soc., 1911, 1740.
10. D.P. Evans, J. Chem. Soc., 1936, 785.
11. D.P. Evans, J.J. Gordon, J. Chem. Soc., 1938, 1434.
12. C.G. Swain, A.J. DiMilo, J.P. Cordner, J. Am. Chem. Soc., 80, 5983 (1958).
13. А.И. Тальвик, наст. сборник, 2, вып.2, 214 (1964).
14. A. Fischer , J. Paker, J. Vaughan, J. Chem. Soc., 1962, 3318.
15. A. Fischer , J. Paker, J. Vaughan, J. Chem. Soc., 1963, 226.
16. R.P. Bell, O.M. Lidwell, Proc. Roy. Soc. (London), A176 88 (1940).
17. C. Rappe, Acta Chem. Scand., 19, 276 (1965).
18. C. Rappe, Arkiv Kemi, 24, 321, (1965).
19. А.И. Тальвик, Ю.Л. Халдна, А. Туулметс, И.В. Кюбар, В.А. Пальм, Строение и реакционная способность органических соединений, Краткое содержание докладов, Госхимиздат, Ленинград, 1959, стр. 60.
20. Синтезы органических препаратов, 2, Москва, 1949, стр. 424.
21. F. Tiemann, Ber., 33, 3721 (1900).
22. А.И. Тальвик, В.О. Пихл, А.Э. Мей, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, I, Тарту, 1962, стр. 102.

23. А.Э. Пихл, В.О. Пихл, А.И. Тальвик, настоящий сборник  
2 (3), 173 (1965).
24. C.F. Cullis, P.A. Swain, J. Chem. Soc., 1962, 3348.
25. C.F. Cullis, P.A. Swain, J. Chem. Soc., 1963, 1139.
26. М.И. Винник, Усп. химии, 35, 1922 (1966).
27. P. Greenzaid, Z. Luz, D. Samuel, J. Am. Chem. Soc., 89,  
749 (1967).
28. L.C. Gruen, P.T. McTigue, J. Chem. Soc., 1963, 5217.
29. R.P. Bell, E. Gelles, Proc. Roy. Soc. (London), A210,  
310 (1952).

УДК 541.127:547.281



# Kinetics of the Acid-Base Catalyzed Iodination of Aldehydes

A. Talvik, S. Hiidmaa

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received April 10, 1968.

## Symmary

It has been proposed<sup>4-6</sup> that reactions of acid and base catalyzed enolization of carbonyl compounds are controlled by different structural factors. In present paper we attempt to study these differences quantitatively according to the Eq. (1).

From the literature data<sup>8-11</sup> by Eq. (1) there have been described the bromination velocities of phenylalkylketones (see Eqs. (2), (3)), although sensitivities are highly unreliable. By analogy with other series known<sup>14-18</sup> the negative  $\rho^*$ -value of the acid catalyzed reaction and the positive  $\rho^*$ -value of the base catalyzed reaction are found to be real. So the hyperconjugation term must be somewhat more important in acid catalysis indeed (see Fig. 1). For iodination velocities of aldehydes studied in present investigation analogous relationships have been established: (4) for hydroxonium-ion catalysis and (5) for chloroacetic acid anion catalysis. In view of insufficiency of the experimental points, the probable influences of other structural effects are analyzed. For the hydroxonium-ion catalysis the sensitivities are placed most probably within the limits  $-1,5 < \rho^* < -0,7$ ,  $0 > \delta > -0,4$ ,  $0,3 < h < 0,4$ , and for the chloroacetic acid anion catalysis within the limits  $3,7 > \rho^* > 2,7$ ,  $0 > \delta > -0,2$ ,  $0 < h < 0,2$ . An effect of the number of hydrogen atoms at  $\alpha$ -carbon<sup>7</sup> is found to be substantial (Fig. 2) and of different sign for the reactions catalyzed by hydroxonium - ion and acid anion.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ  
XXXII. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ 2,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ХЛОРБЕНЗОЛОВ С  
п-ТОЛУИДИНОМ В БЕНЗОЛЕ, МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ И  
ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

С.М.Шейн, Л.А.Сучкова

Новосибирский институт органической химии  
Сибирского отделения АН СССР

Поступило 12 апреля 1968 г.

В последние годы уделяется большое внимание нахождению связи между строением и реакционной способностью aromatic соединений в реакциях с нуклеофильными реагентами. Получены корреляционные зависимости для реакций aromatic соединений с алкохолями натрия, аммиаком, алифатическими аминами и некоторыми другими реагентами <sup>1</sup>. Применению уравнения Гаммета для нахождения корреляционных зависимостей в реакциях с aromatic аминами посвящена лишь работа Р.В.Визгерта, С.М.Кононенко, И.М.Оздровской <sup>2</sup>. Авторы прокоррелировали величины констант скоростей реакций с анилином в 60% водном диоксане замещенных ариловых эфиров 2,4-динитробензолсульфокислоты с  $\sigma$ -константами заместителей. Количественные закономерности для реакций замещенных галоидбензолов с aromatic аминами не получены. В литературе известны лишь данные по скоростям реакций п-нитрофторбензола, 2,4-динитрогалоидбензолов, 2,4,6-тринитрогалоидбензолов, 2,4-динитро-5- или 6-метилгалоидбензолов, а также ди- и тринитрогалоиднафталинов с aromatic аминами <sup>3-5</sup>. Измерение скоростей реакций aromatic галоидпроизводных с aromatic аминами представляет значительный интерес для изучения механизма реакций нуклеофильного aromatic замещения. Эти реакции интересны с практической точки зрения. Замещение

- 310 -



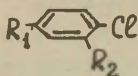
ароматически связанных галоидов ариламиногруппами с точки зрения исследования процессов, протекающих в ароматическом ряду, являются наиболее ярким и типичным примером, поскольку оба реагирующих вещества – ароматические соединения. Известно<sup>6</sup>, что образующиеся в результате взаимодействия галоидбензолов с ароматическими аминами замещенные дифениламинны находят применение в народном хозяйстве. Значительный интерес представляют соединения, содержащие нитро, трифторметильную, трифторметилсульфонильную, метилсульфонильную и трифторацетильную группы<sup>7</sup>.

Нами измерены скорости реакций 3-нитро-4-хлорбензотрифторида, 3-нитро-4-хлорфенилметилсульфона, 3-нитро-4-хлорфенилтрифторметилсульфона, 2-хлор-5-нитрофенилтрифторметилсульфона, 2,4-динитрохлорбензола, I-хлор-2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензола с п-толуидином в бензоле, метиловом спирте и диметилформамиде. Порядок реакции 2,4-динитрохлорбензола и 3-нитро-4-хлорфенилтрифторметилсульфона с п-толуидином, определенный методом Оствальда-Нойеса<sup>8</sup>, оказался равным 2. Результаты кинетических измерений приведены в таблицах I-3.

Константы скоростей реакций 4-замещенных 2-нитрохлорбензолов с п-толуидином в бензоле, метиловом спирте и диметилформамиде изменяются в ряду:  $SO_2CF_3 > NO_2 > SO_2CH_3 > CF_3 \gg H$ . При этом введение трифторметилсульфонильной группы в положение 4 2-нитрохлорбензола приводит к увеличению константы скорости реакции на 5-6 порядков. В ряду 4-замещенных 2-нитрохлорбензолов между константами скоростей реакций с п-толуидином и  $\sigma^-$ -константами, учитывающими сопряжение заместителя с реакционным центром, имеется корреляционная зависимость, удовлетворяющая критериям Джаффе<sup>9</sup> (табл.4). Величины констант чувствительности ( $\rho$ ) реакции 4-замещенных 2-нитрохлорбензолов с п-толуидином снижаются с ростом температуры, как это наблюдается для других реакций нуклеофильного ароматического замещения<sup>1</sup>. Полученные в настоящей работе значения констант чувствительности близки к величинам  $\rho$ , найденным для аналогичных реакционных

Таблица I

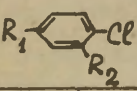
Кинетика реакций дизамещенных хлорбензолов с п-толуидином  
в бензоле

		Темпе- ратура °C	Константа скорости реакции $\kappa \cdot 10^5$ л/моль·сек	Е ккал/моль	$\lg A$	Относитель- ные констан- ты скоростей реакций при $100^\circ$
$R_1$	$R_2$					
H <sup>a)</sup>	NO <sub>2</sub>	100	$2.8 \cdot 10^{-4}$	20.0	3.2	I
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	100 130 140 150	0.85 3.8 6.3 9.6	15.2	3.9	$3.8 \cdot 10^3$
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	90 100 140	2.2 3.9 28	15.3	4.5	$1.4 \cdot 10^4$
SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	110 120 130 140	120 190 290 420	13.1	4.6	$2.7 \cdot 10^5$
NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	100 130 140	2.4 14 24	16.8	5.3	$8.6 \cdot 10^3$
SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	90 100 110 140	37 59 93 330	13.0	4.4	$2 \cdot 10^5$

а) Рассчитано по уравнению Гаммета

Таблица 2

Кинетика реакций дизамещенных хлорбензолов с п-толуидином  
в метиловом спирте

		Темпе- ратура °C	Константа скорости реакции $k \cdot 10^5$ л/моль · сек	Е ккал/моль	$\lg A$	Относитель- ные констан- ты скорос- тей реакций при 100°
$R_1$	$R_2$					
Н а)	$\text{NO}_2$	100	$10^{-3}$	14.0	1.2	1
$\text{CF}_3$	$\text{NO}_2$	100 140 150 160	0.63 3.0 4.1 5.8	11.8	2.7	$6 \cdot 10^2$
$\text{SO}_2\text{CH}_3$	$\text{NO}_2$	70 80 90 100	2.6 4.6 7.6 10.8	12.2	4.2	$10^4$
$\text{NO}_2$	$\text{NO}_2$	60 70 80	11 18 29	11.1	4.4	$8 \cdot 10^4$
$\text{SO}_2\text{CF}_3$	$\text{NO}_2$	10 20 30 40	30 52 99 160	9.9	5.1	$2 \cdot 10^6$
$\text{SO}_2\text{CF}_3$	$\text{SO}_2\text{CF}_3$	20 30 40	140 210 320	7.7	3.9	$2.5 \cdot 10^6$

а) Рассчитано по уравнению Гаммета

Таблица 3

Кинетика реакций дизамещенных хлорбензолов с п-толуидином  
в диметилформамиде

$\begin{array}{c} R_1 \\   \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\   \\ R_2 \end{array} \text{---} \text{Cl}$		Темпе- ратура °C	Константа скорости реакции $k \cdot 10^4$ л/моль·сек	Е ккал/моль	$\lg A$	Относитель- ные констан- ты скорос- тей реакций при 100°
$R_1$	$R_2$					
H a)	NO <sub>2</sub>	100	$6.7 \cdot 10^{-3}$	25.1	8.5	1
CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	50 60 70 80	0.07 0.16 0.33 0.61	17.3	6.5	$4 \cdot 10^2$
SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	50 60 70 80	0.86 1.7 3.6 5.6	15.8	6.6	$3 \cdot 10^3$
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	50 60 70 80	16 27 45 64	10.9	4.6	$2.5 \cdot 10^4$
SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	20 30 40 50	110 200 340 540	8.7	4.6	$5 \cdot 10^5$
SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0 15 20 30	190 360 430 630	6.8	3.7	$8 \cdot 10^5$

а) Рассчитано по уравнению Гаммета

серий при проведении реакций с другими нуклеофильными реагентами (пиперидином, морфолином, диэтиламином, метилатом натрия, едким натром, аммиаком и др.). Это подтверждает сделанный ранее <sup>I</sup> вывод о небольшом влиянии природы реагента на константы чувствительности реакций нуклеофильного замещения в одних и тех же реакционных сериях.

Следовало ожидать, что введение двух трифторметилсульфонильных групп в положения 2 и 4 молекулы хлорбензола приведет к еще большей подвижности ароматически связанного хлора, чем в 3-нитро-4-хлорфенилтрифторметилсульфоне, поскольку трифторметилсульфонильная группа по акцепторности превосходит нитрогруппу. Действительно, константы скоростей реакций I-хлор-2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензола с п-толуидином в метиловом спирте и в диметилформамиде при 25° в 3-4 раза больше, чем 3-нитро-4-хлорфенилтрифторметилсульфона (табл.2 и 3). Однако, при измерении скоростей реакций этих соединений в бензоле оказалось, что I-хлор-2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензол реагирует в 1.3 раза медленнее 3-нитро-4-хлорфенилтрифторметилсульфона (табл.I). Меньшая реакционная способность хлорпроизводного, содержащего в орто-положении трифторметилсульфонильную группу, по сравнению с соединением с орто-расположенной нитрогруппой характерна не только для этих соединений. Нами также найдено, что 5-нитро-2-хлорфенилтрифторметилсульфон реагирует с п-толуидином в бензоле в 1.6 раза медленнее, чем 2,4-динитрохлорбензол (табл.I). Наблюдаемое явление связано с орто-эффектом трифторметилсульфонильной и нитрогрупп (увеличением скорости реакции орто-изомера по сравнению с пара-изомером за счет электростатического взаимодействия в переходном состоянии отрицательно заряженного орто-заместителя и положительно заряженного атакующего атома реагента <sup>10</sup>). Величина орто-эффекта, как показано ранее <sup>10</sup>, зависит от основности реагента. Поскольку п-толуидин намного менее основен, чем пиперидин, для которого орто-эффект ярко выражен, можно ожидать, что величина орто-эффекта заместителей типа  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  при реакции с п-толуи-



Таблица 4

Константы чувствительности ( $\rho$ ), коэффициенты корреляции ( $r$ ) и стандартные отклонения ( $s$ ) для реакций 4-замещенных 2-нитрохлорбензолов с п-толуидином.  $k_0$  - Константа скорости реакции 2-нитрохлорбензола.

Растворитель	Температура °C	$\rho$	$r$	$s$	$-\lg k_0$
$C_6H_6$	25	3.9	0.995	0.16	11.51
	50	3.7	0.997	0.12	10.36
	100	3.3	0.999	0.06	8.56
	150	3.0	0.999	0.02	7.17
$CH_3OH$	25	4.2	0.999	0.007	9.08
	50	4.0	0.999	0.005	8.28
	100	3.8	0.999	0.005	7.01
	150	3.6	0.999	0.007	6.04
$(CH_3)_2NCHO$	25	4.9	0.994	0.25	9.88
	50	4.3	0.996	0.18	8.44
	100	3.4	0.999	0.07	6.18
	150	2.7	0.999	0.08	4.44

дином будет небольшой. Тогда в неполярном растворителе, где величина орто-эффекта должна быть наибольшей, орто-расположенная нитрогруппа может оказаться более сильным электроноакцепторным заместителем, чем  $SO_2CF_3$ , так как по величине орто-эффект  $NO_2 > SO_2CF_3$  <sup>10</sup>. Наличие незначительного орто-эффекта  $NO_2$  и  $SO_2CF_3$  групп при взаимодействии ароматических хлорпроизводных с п-толуидином подтверждается характером влияния природы растворителей на скорости ре-

акций замещения ароматически связанного хлора. Скорости реакций всех изученных соединений с п-толуидином возрастают с переходом от бензола к метиловому спирту и диметилформамиду (табл.5). Известно <sup>3,10</sup>, что наличие орто-эффекта приводит к увеличению скорости реакции в неполярном растворителе по сравнению с полярным. Наблюдаемое при реакции 2,4-дизамещенных хлорбензолов с п-толуидином изменение скоростей реакций в зависимости от природы растворителя аналогично найденному для реакции пара-замещенных хлорбензолов с пиперидином <sup>10</sup>, где, естественно, орто-эффект отсутствует. Интересно отметить, что замена бензола метиловым спиртом при реакции дизамещенных хлорбензолов с п-толуидином вызывает увеличение скорости реакции на 2-2.5 порядка, а переход от метилового спирта к диметилформамиду всего в 1.5-2 раза. Такое небольшое влияние диметилформамида на скорости реакций ароматического нуклеофильного замещения ранее не наблюдалось. Вопрос о влиянии природы растворителя на реакционную способность ароматических соединений при реакции с ароматическими аминами будет нами обсужден отдельно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4-Динитрохлорбензол готовили кристаллизацией чистого продукта из спирта, т.пл. 51-52°. п-Толуидин использовали марки чистый, после кристаллизации из воды и смеси бензола с бензином, т.пл. 44°. 3-Нитро-4-хлорбензотрифтормид <sup>11</sup>, 3-нитро-4-хлорфенилметилсульфон <sup>12</sup>, 3-нитро-4-хлорфенилтрифторметилсульфон <sup>13</sup>, 5-нитро-2-хлорфенилтрифторметилсульфон <sup>14</sup> и 1-хлор-2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензол <sup>15</sup> получали по описанным методикам. Метиловый спирт обезвоживали над окисью кальция, бензол - перегонкой над натрием. Диметилформамид перегоняли на колонке с дефлегматором, т.кип. 151-153°,  $n_D^{20}$  1.4311.

В результате реакций 2,4-дизамещенных хлорбензолов с п-толуидином образуются соответствующие замещенные дифениламины <sup>7,15</sup>.

Таблица 5

Влияние природы растворителей на скорости реакций 2,4-ди-замещенных хлорбензолов с п-толуидином при 100°.

$\begin{array}{c} R_1 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{Cl} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad R_2 \end{array}$		Относительные константы скоростей реакций		
$R_1$	$R_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$
$\text{SO}_2\text{CH}_3$	$\text{NO}_2$	I	I30	240
$\text{NO}_2$	$\text{NO}_2$	I	200	400
$\text{NO}_2\text{CF}_3$	$\text{NO}_2$	I	I70	260
$\text{SO}_2\text{CF}_3$	$\text{SO}_2\text{CF}_3$	I	430	850

Таблица 6

Измерение констант скоростей реакций 4- $R$ -2-нитрохлорбензолов с п-толуидином в метиловом спирте потенциометрическим титрованием  $\text{AgNO}_3$  (метод I) и спектрофотометрически (метод II).

$R$	Температура °C	Константа скорости реакции $k \cdot 10^4$ л/моль·сек	
		Метод I	Метод II
$\text{CF}_3$	100	0.63	0.61
$\text{SO}_2\text{CH}_3$	90	7.6	7.4
$\text{NO}_2$	70	18.1	18.3
$\text{SO}_2\text{CF}_3$	30	99	96

Кинетические измерения проводили в термостате Хепплера. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0.05^\circ$ . Измерение скоростей реакций при температуре  $50^\circ$  проводили в закрытых стеклянных пробирках емкостью 10 мл. Момент приливания 2 мл термостатированного раствора реагента к 2 мл термостатированного раствора хлорпроизводного, находящегося в пробирке, принимали за начало реакции. Реакцию останавливали прибавлением 5 мл 0.1 н раствора серной кислоты в этиловом спирте. Измерения скоростей реакций при температурах выше  $50^\circ$  проводили в запаянных стеклянных пробирках (ампулах) емкостью 10 мл. Через 2-3 мин. после погружения ампул в термостат, нагретый до температуры реакции, одну ампулу извлекали, охлаждали водой и после вскрытия анализировали. Время извлечения этой ампулы из термостата принимали за начало реакции. В значения концентраций реагирующих веществ и продуктов реакций вносили поправки по данным анализа первой ампулы.

За ходом реакции следили по изменению концентрации хлориона потенциометрическим титрованием азотнокислым серебром либо спектрофотометрически по изменению оптической плотности образующихся в результате реакций замещенных дифениламинов. В обоих случаях получали совпадающие результаты (табл.6), расхождение не более 3%.

Порядок реакции 2,4-динитрохлорбензола и 3-нитро-4-хлорфенилтрифторметилсульфона с п-толуидином определяли методом Оствальда-Нойеса<sup>8</sup>. Кривые, характеризующие зависимости степени превращения от продолжительности реакции для двух серий опытов с различными, но эквивалентными концентрациями реагирующих веществ приведены на рис.1 и 2. Порядок реакции оказался равным 2.

Константы скоростей реакций всех изученных соединений рассчитывали по уравнению второго порядка, учитывающему расходование двух г-молей п-толуидина на один г-моль хлорпроизводного:

$$k = \frac{2,303 a}{t(a - 2b)} \lg \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)}$$

где а, в - соответственно концентрации п-толуидина и хлор-

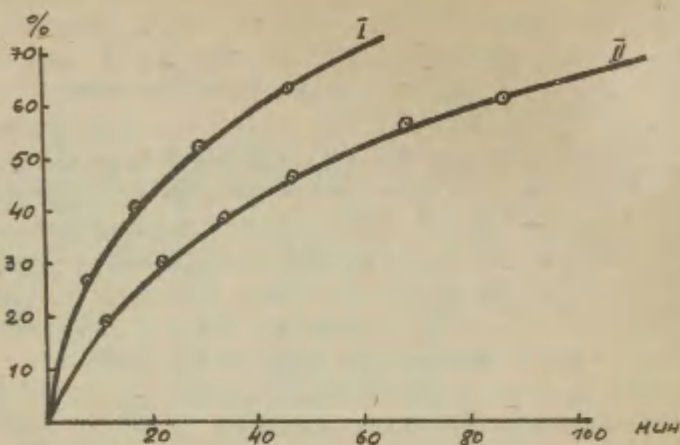


Рис. 1. Кинетические кривые: степень превращения - время при взаимодействии 3-нитро-4-хлорфенилтрифторметилсульфона с п-толуидином в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $30^\circ$  (I  $a = 2b = 0,035$ ; II  $a = 2b = 0,0175$ )

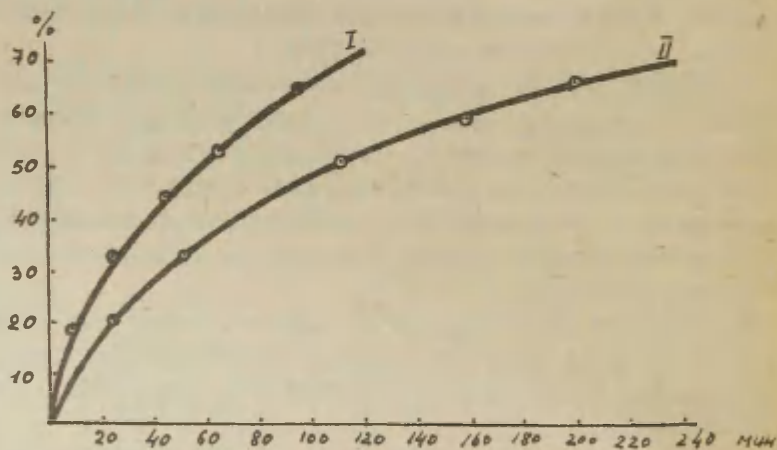


Рис. 2. Кинетические кривые: степень превращения - время, при взаимодействии 2,4-динитрохлорбензола с п-толуидином в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $90^\circ$  (I  $a = 2b = 0,07$ ; II  $a = 2b = 0,035$ ).



производного в моль/л,  $x$  - концентрация хлор-иона или замещенного дифениламина в моль/л,  $t$  - время реакции в сек,

$\alpha$  - коэффициент, учитывающий объемное расширение раствора при нагревании до температуры реакции <sup>16</sup>.

Начальные концентрации реагирующих веществ составили при реакции I-хлор-2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензола с п-толуидином соответственно 0.004 и 0.016 моль/л, для остальных соединений 0.015-0.018 и 0.05-0.07 моль/л. Точность измерения констант скоростей реакций  $\pm 5\%$  относительных.

При корреляции по уравнению Гаммета применяли следующие значения  $\sigma^-$ -констант заместителей:  $\text{SO}_2\text{CF}_3$  1.65,  $\text{NO}_2$  1.27,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$  1.05,  $\text{CF}_3$  0.74.

## В В В О Д Ы

1. Измерены скорости реакций 2,4-дизамещенных хлорбензолов с п-толуидином в бензоле, метиловом спирте и диметилформамиде. Между константами скоростей реакций 4-замещенных 2-нитрохлорбензолов с п-толуидином и  $\sigma^-$ -константами заместителей наблюдаются корреляционные зависимости.

2. Изучено влияние нитро- и трифторметилсульфонильной групп, находящихся в орто-положении к реакционному центру, на скорости реакций дизамещенных хлорбензолов с п-толуидином в различных средах. Реакции этих соединений с ароматическими аминами характеризуются очень слабым орто-эффектом.

3. Показано, что скорости реакций 2,4-дизамещенных хлорбензолов с п-толуидином возрастают в ряду растворителей: бензол < метиловый спирт < диметилформамид.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С.М.Шейн, Л.А.Козорез, Реакцион.способн.орг.соед., 3, №4, 45(1966).
2. Р.В.Визгер, С.М.Кононенко, И.М.Оздровская, ЖОрХ, 1, 264(1965).

3. J.F.Bunnett, R.E.Zahler, Chem. Revs., 49, 251(1951); J.F.Bunnett, Quart. Revs., 12, 1(1958); J.Sauer, R.Huisgen, Ang. Chem., 72, 294(1960); S.D.Ross, Progr. Phys. Org. Chem. 1, 31(1963); Л.М.Литвиненко, Изв. АНСССР, сер.хим., 1962, 1737.
4. N.B.Chapman, R.E.Parker, J.Chem.Soc., 1951, 3301; B.Capon, N.B.Chapman, J.Chem. Soc., 1957, 600; T.O.Bamkole, C.W.L.Bevan, J.Hirst, Chem. Ind., 1963, 119.
5. C.Parkanyi, R.Zahradnik, Collect. Czechosl., 29, 973(1964); H.Suhr, Ann., 687, 175(1965); 689, 109(1965); C.F.Bernasconi, H.Zollinger, Helv. Chim. Acta, 49, 2570(1966); G.Becker, C.F.Bernasconi, Helv. Chim. Acta, 50, 10(1967); C.F.Bernasconi, P.Schmid, J.Org. Ch., 32, 2953(1967).
6. Н.Н.Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, ГХИ, гл. VII и X (1955).
7. V.S.Salvin, J.R.Adams, Am. Dyerst. Rep., 48, N 14, 42(1959); E.Merian, Ang. Chem., 72, 766(1960); Л.М.Ягупольский, В.И.Троицкая, ЖОХ, 29, 2412, 2730(1959); С.М.Шейн, ЖПХ, 35, 2582(1962); С.М.Шейн, Л.М.Голомб, В.В.Карпов, Укр.хим.ж., 29, 738(1963); С.М.Шейн, Л.М.Голомб, М.И.Красносельская, И.А.Морозова, Укр.хим.ж., 32, 1098(1966).
8. А.В.Раковский, Кинетика и катализ, ГНТИ, 30(1931).
9. H.N.Jaffe, Chem. Revs., 53, 191(1953).
10. Н.К.Данилова, С.М.Шейн, Реакцион.способн.орг.соед., 4, 649(1967); С.М.Шейн, Н.К.Данилова, ЖОрХ, сообщения XXV, XXVI (в печати).
11. А.Е.Порай-Кошиц, Б.А.Порай-Кошиц, Л.С.Эфрос, М.И.Крылова, Д.А.Лившиц, К.Ю.Марьяновская, К.П.Александрова, К.Э.Ульман, ЖПХ, 28, 969(1955).
12. R.F.Twist, S.Smiles, J. Chem. Soc., 1925, 1249.
13. Л.М.Ягупольский, М.С.Маренец, ЖОХ, 29, 278(1959).
14. Л.М.Ягупольский, Л.Э.Гандельсман, Л.М.Трушанина, Укр.хим.ж., 31, 1301(1965).

15. С.М.Шейн, М.И.Красносельская, Ж. ВХО им. Менделеева,  
10, 592(1965).
16. Спр. хим., ГХИ, 1, 553(1962).

Nucleophilic Substitution in Aromatic Series.

XXXII. Kinetics of the Reactions of 2,4-Disubstituted Chlorobenzenes with p-Toluidine in Benzene, Methanol and Dimethylformamide.

S.M.Shein, L.A.Suchkova

Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Siberian Division, Novosibirsk.

Received April 12, 1968

Summary

In this investigations the measurements of the kinetics of 3-nitro-4-chloro-benzotrifluoride, 3-nitro-4-chlorophenylmethylsulphone, 3-nitro-4-chlorophenyltrifluoromethylsulphone, 2-chloro-5-nitrophenyltrifluoromethylsulphone, 2,4-dinitrochlorobenzene, 1-chloro-2,4-bis(trifluoromethylsulphonyl)benzene with p-toluidine in benzene, MeOH and DMF have been carried out. The values of rate constants of the reactions of 4-substituted-2-nitrochlorobenzene with p-toluidine in benzene, MeOH and DMF increase in following sequence  $\text{SO}_2\text{CF}_3 > \text{NO}_2 > \text{SO}_2\text{CH}_3 > \text{CF}_3 > \text{H}$  (table N 5 ).

The correlation has been found between the rate constants of p-toluidine and  $\sigma^-$  constants (table N 4 ).

It has been found that 2,4-disubstituted chlorobenzenes with  $\text{SO}_2\text{CF}_3$  group in ortho position reacts with p-toluidine in benzene more slowly, than the compound with  $\text{NO}_2$  group in this position.

For reactions of p-toluidine with substituted halobenzenes the rate constants increase as follows:  $\text{DMF} > \text{MeOH} > \text{benzene}$ .

О-НУКЛЕОФИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЦИЛЬ-  
НОГО РАДИКАЛА В АМИДАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ИХ КАТА-  
ЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ АЦИЛИРОВАНИЯ <sup>x/</sup>.

Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, В.А.Тарасов.

Донецкое отделение физико-органической химии Института  
физической химии имени Л.В.Писаржевского АН УССР и  
Донецкий государственный университет

Поступило 18 апреля 1968 г.,

Развивая свои исследования по изучению влияния структу-  
ры органических катализаторов на механизм их действия в  
различных реакциях ацилирования, мы обнаружили, что амиды  
карбонных кислот обладают высокой каталитической активно-  
стью, которую трудно объяснить на основании известных пред-  
ставлений в этой области [2,3]. Поэтому было решено пред-  
принять систематическое исследование данного явления.

В настоящей работе ставится задача охарактеризовать ка-  
талитические свойства амидов карбонных кислот с переменным  
ацильным радикалом в реакциях бензоилхлорида с м-хлоранили-  
ном в бензольном растворе.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Бензол, бензоилхлорид и м-хлоранилин очищались, как ука-  
зано ранее [4].

Формамид. Реактивный препарат сначала высушивали над  
безводным сернокислым натрием, а затем посредством азеотроп-

---

<sup>x/</sup> Часть этого исследования кратко изложена в работе [1].



ной перегонки с бензолом. После удаления бензола вещество перегоняли в вакууме и отбирали среднюю фракцию, которую подвергали двукратному вымораживанию. Т.пл.  $2,55^{\circ}$ .

Бензамид. Реактивный препарат перекристаллизован последовательно из водного аммиака, ацетона и два раза из бензола. После высушивания при  $100^{\circ}$  в вакууме т.пл.  $130^{\circ}$ .

Пропионамид, н-бутирамид и изо-бутирамид. Все эти вещества были получены действием спиртового аммиака на соответствующие эфиры кислот. Продукты выделены в твердом виде после отгонки спирта. Их очищали трехкратной перекристаллизацией из ацетона и двукратной из бензола, а затем высушивали в вакууме над пятиокисью фосфора при комнатной температуре. Т.пл. соответственно:  $81,3^{\circ}$ ,  $115,0^{\circ}$  и  $127,5^{\circ}$ .

Хлорацетамид, дихлорацетамид и трихлорацетамид. Указанные амиды синтезированы по прописи, описанной для хлорацетамида [5], действием водного аммиака на свежеперегнанные эфиры соответствующих кислот. Полученные до очистки продукты отмывали от аммиака водой и перекристаллизовывали из бензола. После высушивания в вакууме при  $80^{\circ}$  т.пл. соответственно:  $121^{\circ}$ ,  $98^{\circ}$  и  $141^{\circ}$ .

Этилкарбамат (уретан). Фармакопейный препарат перекристаллизовывали дважды из бензола и высушивали в вакууме. Т.пл.  $49^{\circ}$ .

О качестве приготовленных веществ судили как по совпадению их физико-химических констант с литературными данными, так и по неизменности кинетических параметров для исследуемой реакции с участием указанных веществ после ряда последовательных операций, связанных с очисткой.

Образцы чистых веществ были устойчивы и сами по себе ( хранение в темных ампулах ), и в бензольных растворах, сохранявшихся в темноте с двумя шлифами.

### МЕТОДИКА КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика измерения скорости была той же, что и ранее [4,5]. В необходимый момент времени взаимодействие между бензоилхлоридом и м-хлоранилином прерывалось вливанием в реакционный сосуд бензольного раствора диэтиламина, после чего смесь подкислялась, а остаточное количество ароматического амма потенциометрически оттитровывалось диазометрическим методом. Каждый опыт повторяли не менее двух раз.

Установлено, что в условиях кинетических опытов нет сколько-нибудь заметного ацилирования амидного катализатора бензоилхлоридом. При аналитическом определении остаточного м-хлоранилина было обнаружено, что как образующийся в ходе реакции N-бензоил-м-хлоранилин, так и амид, добавляемый в качестве катализатора, не взаимодействуют с нитритом в условиях титрования.

Во всех опытах начальная концентрация ( в моль/л ) бензоилхлорида (а) была точно вдвое меньше начальной концентрации м-хлоранилина (b). Концентрация амидов (m) варьировалась в интервале от 0,001 до 0,08 моль/л.

Эффективные константы скорости второго порядка рассчитывались [4] по уравнению:

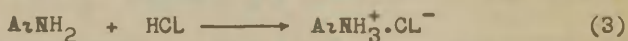
$$k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right), \quad (1)$$

где x - количество прореагировавшего хлорангидрида ( в моль/л ) за время t ( в секундах ).

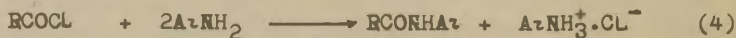
Оценка точности вычисления констант скоростей второго порядка производилась, как указано ранее [6], с надежностью 0,90. В том случае, когда для нахождения кинетических параметров использовались линейные уравнения с применением метода наименьших квадратов, вычисление доверительных интервалов осуществлялось по способу [7] с указанной выше надежностью. Коэффициенты корреляции ( $r$ ) рассчитывались по известной формуле [8].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ацилирование ароматических аминов хлорангидридами карбоновых кислот в чистом бензоле протекает [4] по схеме



или суммарно :



Нуклеофильная атака амином на карбонильный атом углерода является лимитирующей стадией и определяет второй порядок всего процесса [3,4].

Все кинетические опыты проводились при 25°C.

С помощью контрольных опытов ( ср. [9,10] ) было установлено, что в течение продолжительного времени взаимодействия между бензоилхлоридом и м-хлоранилином в присутствии амидов карбоновых кислот проходит практически на 100 %, а выделенный N-бензоил-м-хлоранилин имеет температуру плавления, соответствующую литературной. В отличие от исследуемых первичных амидов, обнаруживших высокую каталитическую ак-

тивность, образующийся по реакции (2) *N*-бензоил-*m*-хлоранилин не оказывает каталитического влияния. Как и в опытах без амидного катализатора [3,4], процесс ацилирования в каталитических условиях также количественно описывается схемой (4).

Из данных рис.1, где приведены кинетические кривые в координатах "выход - время", видно, что даже небольшие количества амида оказывают существенное ускоряющее влияние. Оказалось, что в присутствии амидного катализатора исследуемые реакции имеют второй порядок, что было доказано [11] при по-

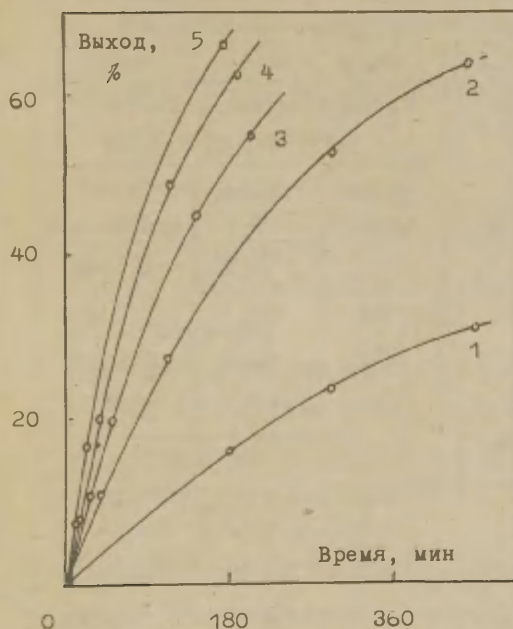


Рис.1

Кинетические кривые реакции бензоилхлорида с *m*-хлоранилином в бензоле с различным содержанием бензамида :

- $m = 0$  (1);
- $m = 0,00189$  (2);
- $m = 0,00378$  (3);
- $m = 0,00629$  (4);
- $m = 0,0128$  (5);
- $a = b/2 = 0,005$

мощи формулы :

$$n = 1 + \frac{\log \tau_1 - \log \tau_2}{\log a_2 - \log a_1} \quad (5)$$

где  $n$  - порядок реакции, а  $\tau$  - время, в течение которого реакция проходит на 50 %.

Из типичных опытов, приведенных в табл.1, видно, что в присутствии амидов карбоновых кислот эффективная константа скорости ацилирования м-хлоранилина бензоилхлоридом, вычисленная по уравнению (1), сохраняет удовлетворительное постоянство по ходу реакции, как это отмечалось и в случае однотипных реакций в смесях бензола с карбоновыми кислотами [3,4,9,10] и с азотистыми основаниями [12].

ТАБЛИЦА 1.

Кинетика реакции бензоилхлорида с м-хлоранилином в бензоле, в присутствии амидов карбоновых кислот

Бензамид, $a = b/2 = 0,005$ ; $m = 0,00629$			Трихлорацетамид, $a = b/2 =$ $= 0,0025$ ; $m = 0,018$		
Время, мин.	Выход, %	$k$ , л/моль.сек	Время, мин.	Выход, %	$k$ , л/моль.сек
12	8,8	0,0134	60	15,2	0,0099
30	20,6	0,0144	140	30,9	0,0107
110	48,1	0,0140	240	42,6	0,0103
190	63,1	0,0149	540	62,9	0,0105
$k_{\text{средн.}} = 0,0144 \pm 0,0005$			$k_{\text{средн.}} = 0,0103 \pm 0,0003$		

В сводной табл.2 приведены значения эффективных констант скорости реакций бензоилхлорида с м-хлоранилином в смесях бензола с различными добавками амидов карбоновых кислот, откуда (как и из рис.1) следует, что с увеличением концентрации амида скорость реакции ацилирования существенно возрастает.



ТАБЛИЦА 2

Ацилирование м-хлоранилина бензоилхлоридом в бензоле, содержащем амиды карбоновых кислот

№ п/п	м, моль/л	к, л/моль.сек	№ п/п	м, моль/л	к, л/моль.сек
	Катализатор			Катализатор	
1.	Без		7.	Формамид	
	0	0,00338 [12]		0,016	0,020 ±0,0002
2.	Преоинамид			0,014	0,018 ±0,002
	0,0134	0,039 ±0,002		0,011	0,016 ±0,001
	0,00688	0,0223±0,0009		0,0096	0,013 ±0,001
	0,00463	0,0161±0,0009		0,0056	0,0095±0,0005
3.	изо-Бутирамид			0,0032	0,0065±0,0002
	0,00489	0,018 ±0,001	8.	Дихлорацетамид	
	0,0045	0,0151±0,0002		0,021	0,0144±0,0004
	0,0034	0,0115±0,0006		0,0186	0,0130±0,0004
	0,0017	0,0081±0,0005		0,0107	0,0105±0,0002
4.	н-Бутирамид		9.	Уретан	
	0,0115	0,031 ±0,002		0,0698	0,045 ±0,001
	0,026	0,0173±0,0008		0,0447	0,0294±0,0007
5.	Ацетамид			0,0234	0,0169±0,0003
	0,00532	0,0169±0,0008	10.	Трихлорацетамид	
	0,00317	0,0118±0,0001		0,025	0,0138±0,0006
	0,00159	0,0076±0,0003		0,018	0,0103±0,0003
6.	Бензамид			0,0125	0,0086±0,0001
	0,0103	0,023 ±0,002		0,009	0,0069±0,0002
	0,00629	0,0144±0,0005			
	0,00378	0,0098±0,0002			
	0,00189	0,0062±0,0002			

Представляло интерес выяснить, в какой количественной зависимости находится скорость реакции ацилирования от концентрации амидного катализатора. По аналогии со случаем катализа карбоновыми кислотами [3,4] или пиридиновыми основаниями [12] можно допустить, что в смеси бензола с амидом имеет место параллельное протекание некаталитического и каталитического процессов, т.е.:

$$-\frac{d[\text{RCOCL}]}{dt} = k_0 [\text{RCOCL}] [\text{A}_2\text{NH}_2] + k_{\text{K}} [\text{RCOCL}] [\text{A}_2\text{NH}_2] [\text{амид}], \quad (6)$$

где  $k_0$  и  $k_{\text{K}}$  - соответственно константы скорости некаталитической ( в л/моль.сек ) и каталитической ( в л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>.сек ) реакций. Из (6) следует, что эффективная константа скорости суммарного процесса равна:

$$k = k_0 + k_{\text{K}} m \quad (7)$$

- Данные рис.2 показывают, что, как и следует из (7), между  $k$  и концентрацией амида имеет место линейное соотношение. Так как прямые на этом графике сходятся в одной точке и отсекают отрезок на оси ординат, длина которого численно равна константе скорости некаталитического процесса ( табл.2, №1 ), то это является дополнительным подтверждением справедливости уравнений (6) и (7). Линейная зависимость  $k$  от  $m$  указывает на то, что в условиях эксперимента амиды находятся в мономерной форме в отличие от карбоновых кислот, которые в аналогичном случае пребывают в состоянии смеси димеров и мономеров, из которых лишь последняя форма обнаруживает каталитическую активность [3,4]. Однако, в литературе имеются указания на то, что в бензо-

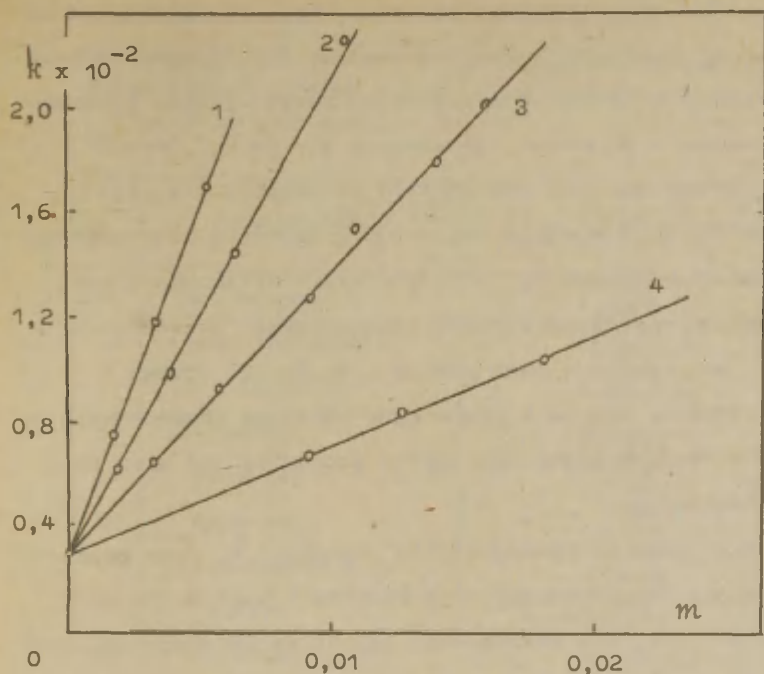


Рис. 2

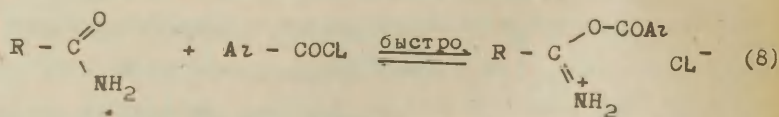
Зависимость эффективной константы скорости реакции бензоилхлорида с м-хлоранилином в бензоле от концентрации ацетамида (1), бензамида (2), формамида (3) и трихлор-ацетамида (4).

ле [13-16], хлороформе и четыреххлористом углероде [17] амиды карбоновых кислот могут быть ассоциированы посредством водородных связей с образованием циклических димеров, подобных по структуре димерам карбоновых кислот [18]. Но измеренная теплота ассоциации амидов в бензоле примерно на 2 ккал/моль ниже, чем в аналогичном случае карбоновых кислот [13]. При помощи известных констант ассоциации амидов в

бензоле [13] было подсчитано, что в серии исследованных нами концентраций доля димеризованных молекул амида не превышает величины 3-5 %. В присутствии амина степень димеризации должна, естественно, понизиться еще более. Поэтому в нашем случае она и не сказывается на зависимости (7).

Так как в литературе отсутствуют данные о константе ассоциации для формамида, то на основании приведенных выше рассуждений и наличия хорошей прямолинейной зависимости  $k$  от  $m$  для опытов с этим амидом (см. рис. 2, график 3), можно считать, что он в бензольном растворе также димеризован не в большей мере, чем другие исследованные нами амидные катализаторы.

Вычисленные из уравнения (7) значения  $k_n$  для различных амидных катализаторов представлены в табл. 3. Из этих данных следует, что большинство амидов не уступает по своей каталитической активности карбоновым кислотам и пиридиновым основаниям (ср. №1-7 и 11-12; табл. 3). Из приведенной в табл. 3 серии амидов следует, что с повышением электроноакцепторного характера радикала  $R$  в  $RCONH_2$  их каталитическая активность падает, как того и следовало ожидать на основании предложенного ранее [1] механизма каталитического процесса. Согласно этому механизму, после быстрой реакции образования высокореакционного продукта присоединения ацилирующего агента к молекуле амида по реакции



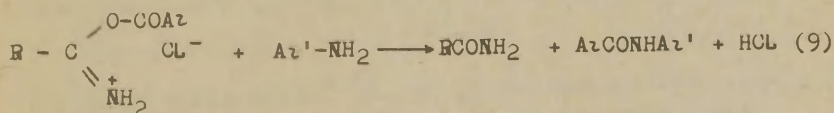
следует лимитирующая стадия :

ТАБЛИЦА 3

Каталитические константы для реакции бензоилхлорида с м-хлоранилином в бензольном растворе, содержащем различные амиды.

№ п/п	Катализатор	$k_H$ , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> .сек
1.	н-Бутирамид	$2,67 \pm 0,14$
2.	изо-Бутирамид	$2,54 \pm 0,17$
3.	Пропионамид	$2,65 \pm 0,16$
4.	Ацетамид	$2,56 \pm 0,16$
5.	Бензамид	$1,88 \pm 0,13$
6.	Формамид	$1,07 \pm 0,08$
7.	Хлорацетамид x)	$1,2$
8.	Уретан	$0,59 \pm 0,02$
9.	Дихлорацетамид	$0,54 \pm 0,06$
10.	Трихлорацетамид	$0,41 \pm 0,04$
11.	Уксусная кислота	$1,01$ [3]
12.	Пиридин	$1,89$ [12]

x) Ввиду плохой растворимости данного амида в бензоле значение  $K_H$  определено из одной его добавки, равной 0,0023 моль/л.



Таким образом, амидный катализ в рассматриваемом случае имеет О-нуклеофильную природу [19].



На рис.3 показана зависимость между логарифмами каталитических констант скорости и  $\sigma^*$ - постоянными Тафта [20] для заместителей R в  $\text{RCONH}_2$ . На прямолинейный график укладывается большинство точек. Не ложатся на прямую только точки для формамида ( R = H- ) и уретана ( R =  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$  ). Эти точки в дальнейших количественных расчетах во внимание не принимались.

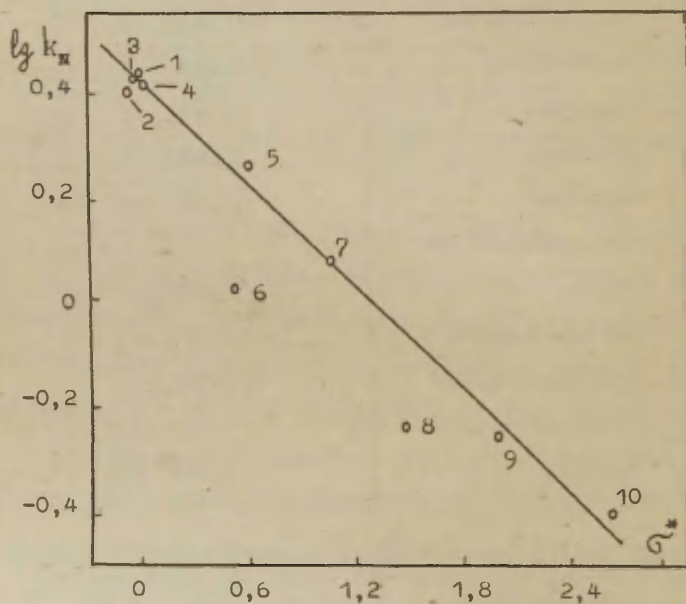


Рис. 3

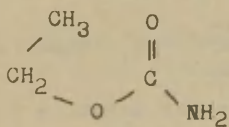
Зависимость между  $\lg k_n$  и  $\sigma^*$ -постоянными Тафта в реакции м-хлоранилина с бензоилхлоридом, катализируемой амидами ( Нумерация точек соответствует табл.3 ).

Уравнение прямой на рис.3 имеет вид

$$\lg k_{\text{н}} + (0,318 \pm 0,023) \sigma^* - (0,385 \pm 0,025) = 0; (Z=0,992) \quad (10)$$

Малое численное значение постоянной  $\rho$ , равное  $-0,318$ , указывает на очень низкую чувствительность каталитической реакции при изменении полярности заместителя R в амидах. Отрицательное же значение  $\rho$  еще раз подтверждает тот факт, что амиды вступают в каталитический процесс как нуклеофильные катализаторы.

Интересно отметить, что на прямую рис.3 ложатся и точки, относящиеся к амидам с довольно объемистыми заместителями R:  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CCl}_3$  и др. Это дает основание полагать, что влияние заместителей в ацильном радикале амида в данном случае определяется в основном индуктивным механизмом при малой роли пространственных факторов. Выпадение из корреляционной зависимости точки для уретана может быть объяснено особенностями его структуры. Известно [21], что в этом соединении этильный радикал находится в цис-положении относительно карбонильного атома кислорода:



Последнее обстоятельство может обусловить блокирование указанного реакционного центра в ходе каталитической реакции. Существенное отклонение точки для формамида не является необычным явлением, ибо и в других реакционных сериях соединения с заместителями в виде водорода также нередко ведут себя при корреляциях аномально [22].

1. Изучено влияние добавок десяти первичных амидов карбоновых кислот на скорость ацилирования м-хлоранилина бензоилхлоридом в бензоле при 25°C.

2. Показано, что исследованные амиды обладают каталитической активностью, соизмеримой с таковой для карбоновых кислот и пиридиновых оснований.

3. Найденные каталитические константы скорости находятся в линейной зависимости от  $\sigma^+$ -постоянных заместителей R в  $\text{RCONH}_2$ .

4. Полученные результаты согласуются с предложенным ранее механизмом каталитического влияния амидов на реакцию ацилирования.

#### Л и т е р а т у р а . -

1. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, ДАН, 166, 378 (1966).
2. М.Бендер, Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, М., 1964.
3. Л.М.Литвиненко, Укр.хим.журн., 30, 317 (1964).
4. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилук, Укр.хим.журн., 25, 81 (1959).
5. Синтезы орг. препаратов, ИЛ,М., 1, 476 (1949).
6. Н.П.Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).
7. Ю.В.Линник, Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений, М., 167 (1958).
8. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, ГХИ, Л., 503 (1960).
9. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, С.Ф.Прокопович, Укр.хим.журн., 22, 494 (1961).
10. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Укр.хим.журн., 27, 487 (1961).

11. A.Frost, R.Pearson, Kinetics and Mechanism, New York-London, 4I,43 (1953).
12. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, Укр.хим.журн., 31, 67 (1965).
13. M.Hobbs, W.Bates, J.Am.Chem.Soc., 74, 746 (1952).
14. M.Davies, D.Thomas, J.Phys.Chem., 60, 763 (1956).
15. G.Estok, S.Sood, J.Phys.Chem., 66, 1372 (1962).
16. M.Lee, W.Kumler, J.Am.Chem.Soc., 84, 572 (1962).
17. J.Fruwert, D.Dombrowski, Z.Phys.Chem. (DDR), 227, 349 (1964).
18. H.Pohl, M.Hobbs, P.Gross, J.Chem.Phys., 9, 408 (1941).
19. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, ДАН, 177, 127 (1967).
20. В.А.Пальм, Усп.хим., 30, 1069 (1961).
21. M.Lee, W.Kumler, J.Am.Chem.Soc., 83, 4596 (1961).
22. К.Риче, У.Сэджер, в кн. "Современные проблемы физической органической химии", "Мир", 517 (1967).

УДК 547:541.6:541.127

O-nucleophilic Catalysis. The Investigation of the Acyl Radical Influence in Amides of Carboxylic Acids on Their Catalytic Activity in the Reactions of Acylation.

L.M.Litvinenko, G.D.Titskij, V.A.Tarasov.

The Donetsk Department of Physical Organic Chemistry  
of the Institute of Physical Chemistry of Acad.  
Sci. Ukr.SSR,  
Donetsk State University, Donetsk.

Received April 18 , 1968

### S u m m a r y

The influence of the primary amides of carboxylic acids added to the reaction mixture on the reaction rate of acylation of m-chloraniline by benzoyl chloride in benzene has been studied at 25°C.

Amides investigated in the present study display the catalytic activity which is commensurable with that of carboxylic acids and pyridine bases. It is shown that the catalytic rate constants of acylation are in the linear dependence on the  $\sigma^*$ - constants of the substituents R in  $RCONH_2$ . The inductive constants  $\rho^*$  for the reaction series equals to - 0,318.

These observations confirm O-nucleophilic nature of the catalytic effect of the primary amides of carboxylic acids.



# СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## I Гидрирование производных нитрофурана на палладиевой черни.

А.В.Финкельштейн, Г.А.Реутов

Сибирский технологический институт

Красноярск

Поступило 21 апреля 1968 г.

Сопоставление констант скорости гидрирования [I-7] и полярографических потенциалов полувольт [8-11] ряда производных бензола вида  $\mathcal{R}C_6H_4U$  со смещением К-полос их электронных спектров поглощения, обусловленном заменой растворителя ( $\Delta V_{1,2}$ ), привело к обнаружению нижеследующих зависимостей между этими величинами

$$\lg k = a + b \Delta V_{1,2} \quad (1)$$

$$\varphi_{1/2} = \alpha + \beta \Delta V_{1,2} \quad (2).$$

Исходя из указанных выше работ на основе уравнений I и 2 был предложен метод приближенной оценки констант скорости гидрирования и потенциалов полувольт электрохимического восстановления на ртутном капельном электроде производных бензола по величине  $\Delta V_{1,2}$  [12-14] и выдвинута гипотеза, согласно которой взаимодействие растворенное вещество - растворитель (при соответствующем подборе растворителя) может рассматриваться как некоторая модель химической реакции в том смысле, что на процесс образования сольватов и активированных комплексов

влияют одинаковые факторы строения, в результате чего изменения структуры молекулы вызывают пропорциональные друг другу приращения энергии активации гидрирования и энергии взаимодействия растворенное вещество - растворитель.

Если сказанное выше справедливо, то описанный в [12-14] метод прогнозирования констант скорости должен быть применим к реакциям каталитического гидрирования не только производных бензола, но и других соединений.

Проверке последнего на примере гидрогенизации замещенных 2-нитрофуранов посвящена настоящая работа. Считаем необходимым отметить, что изучение кинетики гидрирования нитрофуранов представляет кроме того самостоятельный интерес, т.к. нитрофураны в этом направлении систематически еще не исследовались.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили одиннадцать производных 2-нитрофурана (см.таблицу), синтезированных известными способами [15-18].

Гидрирование нитрофуранов осуществлялось по описанной в [1-7] методике в среде метанола при  $293^{\circ}$  и давлении водорода равном  $10^5$  н/м<sup>2</sup>. Навеска катализатора, объем метанола и количество исследуемого вещества составляли 40 мг, 50 мл и 1 м моль соответственно. В указанных условиях все исследованные нами нитрофураны восстанавли-

вались до соответствующих производных фуриламина. Некоторые результаты приведены на рисунке I.

Как видно из рисунка I гидрирование нитрофуранов, кинетические кривые для которых представлены на этом рисунке, имеет нулевой наблюдаемый порядок по восстанавливаемому веществу. Аналогичный вид имели кинетические кривые и у остальных изучавшихся нами соединений. В связи с этим константы скорости гидрирования нитрофуранов рассчитывались обработкой данных эксперимента по методу наименьших квадратов в координатах  $\frac{v}{v_0} - \tau$  ( $v_0$  - объем 3 миллимолей водорода в условиях эксперимента,

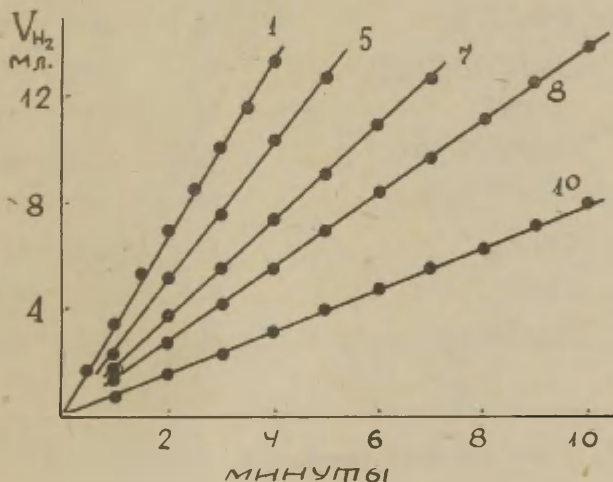
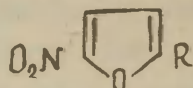


Рис. I. Кинетика каталитического гидрирования 2-нитрофуранов. Номера линий соответствуют табл. I.

Таблица

Константы скорости каталитического гидрирования  
и спектральные характеристики соединений вида



№ № П/П	R	K. 10 <sup>3</sup> М моль/ мин	λ нм	Δν см <sup>-1</sup>
I	COOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50	288	360
2	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	47	288	420
3	COOCH <sub>3</sub>	44	287	480
4	COOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	33	289	590
5	CH(OOCCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	34	288	710
6	COOH	26	289	930
7	CH <sub>2</sub> OOCCCH <sub>3</sub>	26	293	910
8	CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	20	240	1180
9	CH <sub>2</sub> Br	16	297	1310
10	CHO	11	292	1570
11	CH <sub>2</sub> OH	10	295	1640

$\nu$  - объем водорода, пошедший на гидрирование к моменту времени ( $\tau$ ). Наиболее вероятные значения рассчитанных таким способом по результатам наблюдения за ходом гидрирования констант скорости представлены в таблице. Там же приведены длины волн для максимумов полос

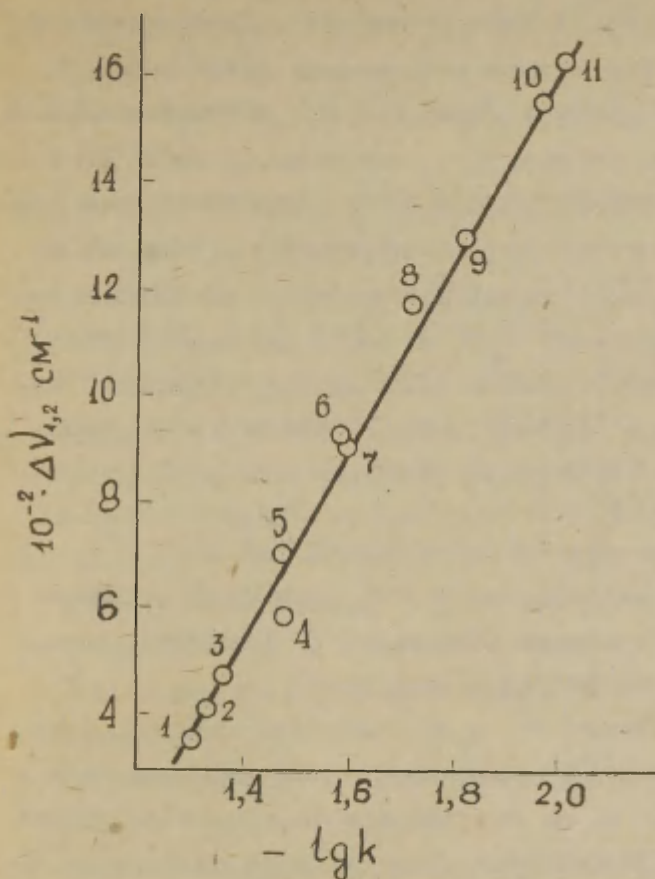


Рис.2. Зависимость констант скорости гидрирования нитрофуранов от величины сольватохромного эффекта. Номера точек соответствуют таблице.



электронных спектров поглощения изучавшихся веществ в гептане, по которым определялась величина сольватохромного эффекта, и значения величины сольватохромного эффекта. "Моделирующим растворителем служил этанол.

Спектры снимались обычным способом на спектрофотометре СФ-4А. Расчет  $\Delta\nu_{1,2}$  осуществлялся как в [19] .

Построив по данным опыта график зависимости логарифмов констант скорости гидрирования от значения величины  $\Delta\nu_{1,2}$  мы получили рисунок 2. Как явствует из последнего между  $\lg k$  и  $\Delta\nu_{1,2}$  для нашего случая имеет место достаточно явная линейная корреляция. Аналитическая обработка данных, представленных на рисунке 2, привела к следующему уравнению линии регрессии  $\lg k$  по  $\Delta\nu_{1,2}$

$$\lg k = - 1,11 - 0,53 \cdot 10^{-3} \Delta\nu_{1,2} .$$

Коэффициент корреляции (  $r^2$  ), стандартное отклонение (  $\sigma$  ) и критерий Стьюдента (  $t$  ) оказались равными 0,996, 0,02 и 34,8 соответственно.

Значения  $r^2$  и  $\sigma$  безусловно свидетельствуют о вполне хорошей корреляции, а тест экспериментатора указывает на то, что уравнение регрессии и коэффициент корреляции не являются результатом случайного совпадения.

Таким образом можно считать установленным, что предложенный в [12-14] метод приближенного определения констант скорости приложим к процессам каталитического гидрирования некоторых производных ряда фурана.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Докл.АН СССР, 158, 176 (1964).
2. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Ж.физ.химии 40, 166 (1966).
3. А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная, В.П.Кумарев Ж.физ.химии 41, 666 (1967).
4. А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная, Изв.ВУЗ СССР, Химия и хим.технология 10, 1320 (1967).
5. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Реакционная способность орган.соединений 3, № 3, 47 (1966).
6. А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, А.И.Ярошенко, Реакционная способность орган.соединений 4, 31 (1967).
7. А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, Реакционная способность органич.соединений , 4, 60 (1967).
8. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, З.М.Кузьмина, Реакционная способность орган.соединений 3, № 3, 69 (1966).
9. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Е.Ю.Беляев Докл. АН СССР, 175, 651 (1967).
10. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, В.П.Кумарев Ж.физ. химии 41, 2079 (1967).
11. А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная, А.И.Ярошенко, Изв.ВУЗ СССР, Химия и хим.технология 10, 944 (1967)
12. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Реакционная способность орган.соединений 3, № 1, 126 (1966).

13. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина Докл.АН СССР, 171, 915 (1966).
14. А.В.Финкельштейн, Реакционная способность орган. соединений 4, 310 (1967).
15. *H. Gilman, G. Wright, J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2552 (1930).
16. А.А.Пономарев, "Синтезы и реакции фурановых веществ" Изд.СГУ, Саратов, 1960 г.
17. "Общий практикум по органической химии" Изд."Мир", Москва, 1965 г, стр.393.
18. А.А.Пономарев и др.ЖОХ, 31, 970 (1961).
19. А.В.Финкельштейн, Реакционная способность органических соединений, 3, № 1, 29 (1966).

УДК 541.128.13 + 543.878

Absorbtion Spectra and Reactivity of Some Hetero-  
cyclic Compounds. I The Hydrogenisation of Deri-  
vatives of Nitrofurane on Palladium Black.

A. V. Finkelstein, G. A. Reutov

Siberian Institute of Technology

Krasnojarsk U S S R

Received April 21, 1968

S U M M A R Y

The kinetics of the catalytic hydrogenisation of eleven 5-substituted derivatives of 2-Nitrofurane have been studied in methanol at 20° C. Hydrogen pressure being  $10^5$  mm. A palladium black catalyst has been used.

The calculated from obtained kinetical data hydrogenisation rate constants are listed in the table.

It was found that there exists a linear relationship between the logarithms of the hydrogenisation rate constants and values of the solvatochromic effect (see eq. 3 and Fig. 2). It is therefore suggested that the reactions of catalytic hydrogenisation of some nitrofurans, too, are subjects for the reactivity - solvatochromic shift correlations. This could be considered as a proof of the existence of the dependence between the relevant changes of the activation and stabilisation energies borned out by the changes in the molecular structure.

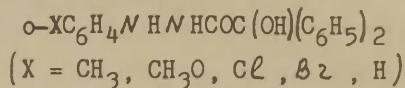
ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРАЗИДЫ ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. КИ-  
НЕТИКА БЕНЗОИЛИРОВАНИЯ ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛГИДРАЗИДОВ  
БЕНЗИЛОВОЙ КИСЛОТЫ.

И.С.Бердинский, Г.С.Посягин, В.Ф.Усть-Качкинцев.

Пермский государственный университет им. А.М.Горького.

Поступило 29 апреля 1968 г.

Ранее нами было показано [1], что скорость бензо-  
илирования арилгидразидов бензиловой кислоты сильно за-  
висит от природы пара- и мета-заместителей в бензольном  
кольце при азоте. С целью выяснения влияния этих замест-  
ителей, расположенных в орто-положении, проведено ис-  
следование кинетики бензоилирования орто-замещенных фе-  
нилгидразидов бензиловой кислоты [2-5]



хлористым бензоилом в бензольной среде при температурах  
40, 55, 70°C.

Методика кинетических измерений с использованием по-  
лярнографического метода анализа для определения concentra-  
ции не вошедшего в реакцию арилгидразидасохранена преж-  
ней [1].

В таблицах 1 и 2 приведены типичные примеры кинети-  
ческих измерений, а в таблице 3 - сводные данные с ука-  
занием средних значений констант скоростей, начальных  
концентраций хлористого бензоила (α) и арилгидразид (β),  
величин энергий активации (E<sub>A</sub>) и предэкспоненциального  
множителя (A).



Таблица 1. Кинетика бензоилирования о-анизилгидразида бензиловой кислоты, температура 70°C.

Время мин.	0	20	40	60	80	100
$i_{\text{ср}} \text{ мА}$	2,18	1,74	1,40	1,14	0,89	0,73
$K \cdot 10^3$ л/моль·сек	-	24,3	24,0	23,3	24,2	23,7
$K_{\text{средн.}} \cdot 10^3$ л/моль·сек	23,8 $\pm$ 0,3					

Таблица 2. Кинетика бензоилирования о-толилгидразида бензиловой кислоты, температура 55°C

Время мин.	0	20	40	60	90	120
$i_{\text{ср}} \text{ мА}$	1,36	1,14	0,95	0,80	0,60	0,48
$K \cdot 10^3$ л/моль·сек	-	3,45	3,50	3,45	3,55	3,38
$K_{\text{средн.}} \cdot 10^3$ л/моль·сек	3,47 $\pm$ 0,05					

Таблица 3

Сводные данные по кинетике бензоилирования о-замещенных фенилгидразидов бензиловой кислоты  $\text{o-XC}_6\text{H}_4\text{NHNHCO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

X	$a \cdot 10^4$ моль/л	$b \cdot 10^4$ моль/л	$K \cdot 10^3$ л/моль·сек			$E_A$ кдж/моль	A л/моль·сек
			40°	55°	70°		
$\text{CH}_3\text{O}$	90,9	9,09	$7,2 \pm 0,3$	$11,8 \pm 0,7$	$23,8 \pm 0,3$	35,3	$5,43 \cdot 10^3$
$\text{CH}_3$	454,5	9,09	$1,63 \pm 0,26$	$3,47 \pm 0,05$	$6,43 \pm 0,08$	40,7	$1,03 \cdot 10^4$
Cl	833,0	8,33	-	-	$0,270 \pm 0,031$	-	-
$\beta\text{Cl}$	833,0	8,33	-	-	$0,203 \pm 0,018$	-	-
H	454,5	9,09	$2,28 \pm 0,17$	$5,12 \pm 0,62$	$8,72 \pm 0,98$	39,0	$7,93 \cdot 10^3$

## Обсуждение результатов.

Из приведенных кинетических данных видно, что скорость бензоилирования в значительной степени зависит от природы орто-заместителей в бензольном кольце при азоте. Для количественной оценки влияния этих заместителей нами было использовано уравнение Тафта [6]:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho_0^* \sigma_0^* \quad (1)$$

Из рисунка видно, что реакционная серия удовлетворяет уравнению (I). Точка на графике, соответствующая фенилгидразиду бензиловой кислоты, не лежит на линии регрессии для орто-замещенных арилгидразидов, а попадает на линию м- и п-замещенных фенилгидразидов бензиловой кислоты [1]. Наличие двух отдельных линий регрессии, одна из которых относится к м- и п-замещенным фенилам и на которой лежит точка, соответствующая водороду, а вторая характеризует о-замещенные фенилы, является характерным явлением и для других реакционных серий [7].

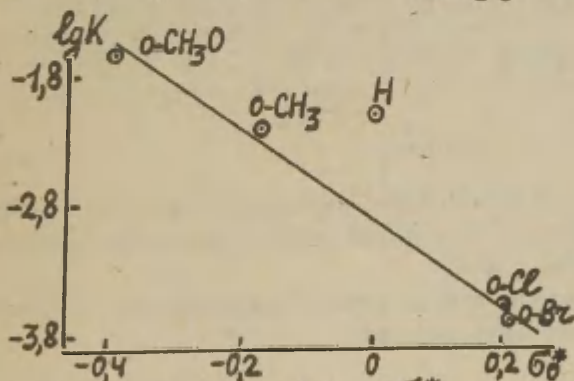


Рис. 1. Зависимость между  $\lg k$  и  $\sigma_0^*$  — постоянными Тафта для реакции бензоилирования орто-замещенных арилгидразидов бензиловой кислоты, температура 70°С.

Таблица 4. Параметры корреляции.

$t^{\circ}\text{C}$	$z$	$S$	$\rho_o^*$	$S\rho_o^*$	$(\lg K_o)_{\text{вн.г.}}$
70	0,996	0,112	-3,464	0,220	-2,898

Нужно отметить, что величина реакционной константы для орто-замещенных фенилгидразидов практически совпадает с величиной  $\rho$  для мета- и пара-замещенных фенилгидразидов [1].

Для количественной оценки влияния орто-заместителей на реакционную способность арилгидразидов нами были использованы также и другие шкалы величин.  $\sigma_o$ . В таблице 5 приведены параметры корреляции, полученные при использовании шкалы  $\sigma_o$ -величин, предложенных в работах [8] (первая строчка) и [9] (вторая строчка).

Таблица 5. Параметры корреляции.

$t^{\circ}\text{C}$	$z$	$S$	$\rho_o$	$S\rho_o$	$(\lg K_o)_{\text{вн.г.}}$
70°	0,997	0,087	-4,205	0,207	-2,768
70°	0,980	0,235	-2,342	0,394	-2,757

### Выводы.

1. Изучена кинетика бензоилирования ряда орто-замещенных фенилгидразидов бензидовой кислоты хлористым бензоилом в бензольной среде.
2. Кинетические данные хорошо коррелируются с  $\sigma_o$ -константами орто-заместителей.

## Литература.

1. И.С.Бердинский, Г.С.Посягин, В.Ф.Усть-Качкинцев, Н.Ф.Глухов, Реакц. способн. орг. соедин., 4, №1 II, 9 1967 .
2. И.С.Бердинский, С.В.Калугина, ЖОрХ, 3, II8 1967 .
3. И.С.Бердинский, Л.В.Казакова, Н.А.Асанова, Л.А.Микрокова, ЖОрХ, 4, 875 1968 .
4. И.С.Бердинский, ЖОХ, 32, 3805 1962 .
5. И.С.Бердинский, Н.А.Асанова, Л.А.Костарева, Сб. Биологически активные соединения, 1968.
6. Р.У.Тафт, в книге "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М., 1960, гл.13.
7. В.А.Палым "Основы количественной теории органических реакций" "Химия", Л., 1967, гл.15.
8. A.C.Farthing, B.Nam, Steric Effects in Conjugated Systems, N.Y. 1958.
9. D.A.D.Jones, G.G.Smith, J. Org. Chem., 29, 3531 1964 .



SUBSTITUTED HYDRAZIDES OF HYDROXYLCARBOXYLIC ACIDS.  
LX. THE KINETICS OF BENZOYLATION OF o-SUBSTITUTED  
PHENYLHYDRAZIDES OF BENZILIC ACID.

I.S.Berdinskii, G.S.Posyagin, V.F.Ust-Katchkintsev.  
Perm State University, USSR.

Received April 29, 1968.

Summary

In order to determine the dependence of the reactivity of phenylhydrazides of hydroxylcarboxylic acids on the nature of the o-substituents in the benzene ring connected with the atom of nitrogen the kinetics of benzylation of four o-substituted phenylhydrazides of benzilic acid has been studied. The benzylation has been carried out by benzoylchloride in benzene at 40, 55 and 70°C. The rate constants are tabulated ( see the table 3 in the Russian text; by a and b the initial concentrations of benzoylchloride and phenylhydrazide are denoted respectively ). The linear dependence exists between the  $\lg K$  and  $\sigma_o$  -constants of different scales (for the correlation parameters see Tables 4,5 in the Russian text ).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИЗАЦИИ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ $\alpha$ -НИТРОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.

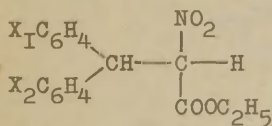
## ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМИСТЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ.

В.Г. Тимотхеус, А.И. Тальвик

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, гор. Тарту, Эст. ССР

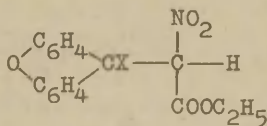
Поступило 7 мая 1968 г.

В предыдущем сообщении нами были определены значения  $pK$  ряда этиловых эфиров  $\alpha$ -нитрокарбонновых кислот относительно несложного строения <sup>1</sup>. Было показано, что их кислотность зависит от электроотрицательности, пространственных свойств и гиперконъюгационной способности заместителей. Теперь мы определили значения  $pK$  этиловых эфиров



I  $\text{X}_1=(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ,  $\text{X}_2=\text{H}$

II  $\text{X}_1=\text{X}_2=(\text{CH}_3)_2\text{N}$



III  $\text{X}=\text{H}$

IV  $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$

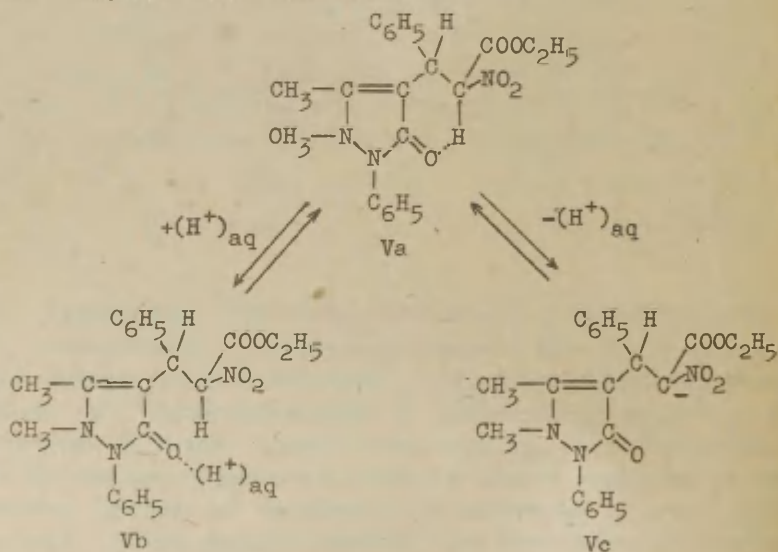
$\alpha$ -нитро- $\beta$ -фенил- $\beta$  (4-диметиламинофенил) пропионовой (I),  
 $\alpha$ -нитро- $\beta$ ,  $\beta$ -бис (4-диметиламинофенил) пропионовой (II),  
ксантгидрилнитроуксусной (III), фенилксантгидрилнитроуксусной  
(IV) и  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -антипирил- $\beta$ -фенилпропионовой (V) кислот<sup>2,3</sup>.

Опыты проводили при 25° в водной среде или в 30-процентном растворе этилового спирта по обычной спектрофотометрической методике. Значения  $pH$  растворов определили при помощи стеклянного электрода электрометрическим милливольтметром ЭМ-6I. Полученные данные представлены в следующей таблице:

Соединение	pK в 30% этаноле	pK в воде
I	$5,2 \pm 0,3$	$\sim 4,8^a$
II	$4,9 \pm 0,2$	$\sim 4,5^a$
III		$5,4 \pm 0,2$
IV	$6,2 \pm 0,02$	$\sim 5,8^a$
V	$8,2 \pm 0,3$	$\sim 7,8^a$

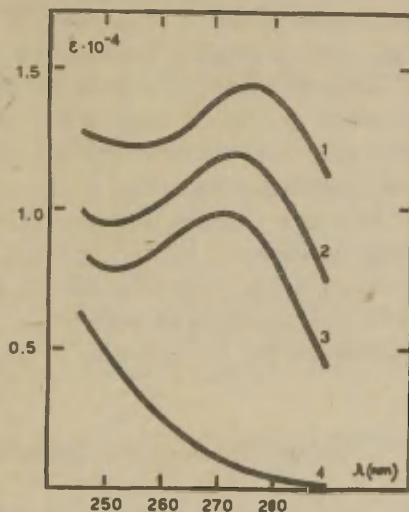
a - учитывается, что значения pK в 30% этаноле по сравнению с водой завышены примерно на 0,4 единицы.

Очень своеобразной оказалась зависимость спектральных свойств (V) от кислотности среды (см. рис.), которая характеризуется сохранением максимума поглощения, свойственного анионам карбоксилот данного типа, до относительно высоких кислотностей среды. Кроме того, наблюдаемое значение pK существенно выше по сравнению с остальными соединениями. Эти данные можно интерпретировать при помощи следующей схемы диссоциации:



При этом необходимо допустить, что значение pK равновесия  $\text{Va} \rightleftharpoons \text{Va}^-$  равно приблизительно - 0,5 (согласно литературным

данным в этой области действительно происходит ассоциация карбонильной группой с ионом гидроксония<sup>4-6</sup>), а наблюдаемое значение  $pK$  характеризует равновесие  $V a \rightleftharpoons V c$ .



Зависимость наблюдаемого коэффициента погашения  $\epsilon$  от кислотности раствора (I - при  $pH$  раствора равным II,3; 2 - 8,1; 3 - от 6,1 до 1,1; 4 - при  $n_0^7$  раствора равной приблизительно - 1,5).

Примененные в настоящей работе соединения (I), (II) и (III) должны, если водород у соседнего с ароматической системой углеводородного атома вообще способен к гиперконъюгации, рассматриваться в единой серии с этиловым эфиром  $\alpha$ -нитроизовалериановой кислоты  $C_2H_5OOCCH(изо-C_3H_7)NO_2$ , т.е. стандартным заместителем в  $C_2H_5OOCCH(R)NO_2$  является  $изо-C_3H_7$ . Однако, соответствующие константы заместителей R в этих соединениях можно оценить только приближенно и получаемый результат несомненно имеет качественный характер.

Значение  $pK_0$  для такой реакционной серии на основе данных I равно  $8,1 \pm 8,3$ . Далее, можно предполагать, что ни один из заместителей данного набора не имеет значения индукционной константы выше 0,4, которое соответствует <sup>8</sup> заместителю  $CH(C_6H_5)_2$ . Пространственные же константы равны - 2,4 (табличное значение <sup>8</sup> для заместителя  $CH(C_6H_5)_2$ ) или являются еще более отрицательными. Учитывая, что найденные ранее I значения  $\rho^*$  и  $\delta$  равны - 2,6 и 0,8 соответственно, для изученных соединений получаются расчетные значения  $pK$ , которые довольно близки к данным таблицы, но во всех случаях превышают их. Такой результат, как нам кажется, указывает на то, что пространственное влияние заместителей действительно существенно уменьшает значение  $pK$  и численное значение  $\rho^*$  или  $\delta$  (или обоих) - может оказаться недооцененным.

Авторы искренне благодарны профессору О.Ф. Гинзбургу за предложение измерить кислотность этих соединений и любезное предоставление самих веществ для проведения настоящей работы. Мы также признательны Х.Р. Тимотхеусу за участие в обработке полученных результатов.

#### Цитированная литература

1. Х.Р. Тимотхеус, А.И. Тальвик, настоящий сборник, 3, вып. 2, 125 (1966).
2. В.И. Рябой, О.Ф. Гинзбург, Химия и химическая технология, 8, 426 (1965).
3. В.И. Рябой, О.Ф. Гинзбург, Ж. орг. химии, 1, 2069 (1965).
4. Ю.Л. Халдна, настоящий сборник, 1, вып. 1, 184 (1964).
5. V.A. Palm, Ü.L. Maldna, A.J. Talvik, 9 глава в книге The Chemistry of the Carbonyl Group, ed. by Sayl Patai, Interscience Publishers, London, New York, Sydney, 1966.
6. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, настоящий сборник, 3, вып. 2, 187 (1966).
7. M.A. Paul, F.A. Long, Chem. Revs., 57, 1 (1957).
8. Справочник химика, 3, "Химия", Москва, Ленинград, 1964.

УДК 541.127:547.272:547.465



Ionization of Ethyl  $\alpha$ - Nitrocarboxylates.  
Dependence on Bulky Groups

V. Timotheus, A. Talvik  
Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received May 7, 1968.

Summary

The  $pK$  - values of ethyl  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -phenyl- $\beta$  (4-dimethylaminophenyl) propionate (I), ethyl  $\alpha$ -nitro- $\beta$ , $\beta$ -bis (4-dimethylaminophenyl) propionate (II), ethyl xanthdryl-nitroacetate (III), ethyl phenylxanthdrylnitroacetate (IV), ethyl  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -antipyryl- $\beta$ -phenylpropionate (V) <sup>2,3</sup> have been estimated. Results are presented in Table (see Russian text).

The peculiar dependence of spectral properties of (V) on the acidity of solutions (see Figure), and its high  $pK$  - value are accounted for the existence of a intramolecular hydrogen bonding at  $1 < pH < 6$ . The  $pK$  - values of compounds (I), (II), (III) are compared to the  $pK_0$  - value of the serie  $C_2H_5OCOCHRN O_2$  by making use of sensitivity values known <sup>1</sup>. A conclusion is made that the steric factor has an acidifying effect indeed, but the sensitivity to the inductive effect (or to the steric hindrance) seems to be underestimated.



РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У АЛИФАТИЧЕСКОГО АТОМА УГЛЕРОДА В НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРАХ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ И АЛКЕНИЛГАЛОГЕНИДАХ.

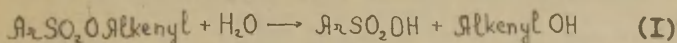
Р.В.ВИЗГЕРТ, Р.В.СЕНДЕГА.

ЛЬВОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Кафедра общей и неорганической химии.  
Львов, УССР

Поступило 11 мая 1968 г.

В предыдущей работе нами была исследована кинетика гидролиза алкенилсульфонатов, вычислены значения энергетических параметров и дана количественная оценка влияния природы алкенильного радикала и заместителей в бензолсульфокислоте на скорость гидролиза алкенилсульфонатов [1]. С целью дальнейшего изучения реакционной способности непредельных эфиров ароматических сульфокислот представляло интерес сопоставить ранее полученные результаты по кинетике некатализируемого и катализируемого гидролиза алкенилсульфонатов с соответствующими данными для галоидалкенилов. Ввиду отсутствия количественных исследований по кинетике гидролиза алкенилгалогенидов, в настоящей работе методом кондуктометрии и отбора проб [2] в 70 % диоксано-водном (д.в.) растворе, исследована кинетика некатализируемого и катализируемого (щелочного) гидролиза алкенилхлоридов  $RCl$  где  $R = CH_2=CHCH_2$  (I),  $CH_2=C(CH_3)CH_2$  (II),  $CH \equiv CCH_2$  (III) вычислены константы скорости первого порядка и бимолекулярные константы скорости реакции, катализируемой основаниями с учетом констант скорости некатализируемого гидролиза ( $K_{H_2O}$ ). Последние расчеты были проведены как для алкенилгалогенидов, так и для алкенилсульфонатов.

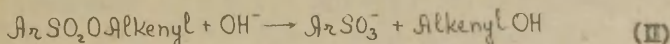
Некатализируемый гидролиз алкенилсульфонатов осуществляется по реакции



и подчиняется уравнению первого порядка

$$\frac{dx}{dt} = K_1^{(1)}(b-x) \quad \text{где } b-x \text{ — концентрация эфира (I)}$$

В присутствии оснований гидролиз алкенилсульфонатов осуществляется по реакции



и подчиняется уравнению второго порядка

$$\frac{dx}{dt} = K_2^{(2)}(a-x)(b-x) \quad (2)$$

где  $a-x$  — концентрация щелочи.

В зависимости от соотношения концентрации эфира и щелочи приходится учитывать также и некатализируемый гидролиз, тогда общее уравнение будет иметь вид

$$\frac{dx}{dt} = K_1^{(1)}(b-x) + K_2^{(2)}(a-x)(b-x) \quad (3)$$

где  $K_1^{(1)}$  и  $K_2^{(2)}$  — константы скорости первого и второго порядков.

Приведенные здесь значения  $K_2^{(2)}$  и  $K_1^{(1)}$  вычислены независимо друг от друга, поэтому  $K_2^{(2)}$  включает и щелочной и некатализируемый гидролиз. Для вычисления  $K_2^{(2)}$  — только щелочного гидролиза можно использовать метод графического дифференцирования, тогда

$$K_2^{(2)} = \frac{dx/dt - K_1(b-x)}{(a-x)(b-x)} \quad (4)$$

или провести расчет по уравнению

$$K_2' = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} - \frac{K_1}{a-x} \quad (4)$$

где  $a$  и  $b$  - концентрации щелочи и эфира,  $t$  - время,  $K_1'''$  - сек<sup>-1</sup>,  $K_2'$  - л.моль<sup>-1</sup>.сек<sup>-1</sup>,  $E$  - кал.моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^*$  - кал.град<sup>-1</sup>.моль<sup>-1</sup>,  $\lg A$  - л.моль<sup>-1</sup>.сек<sup>-1</sup>.

В дальнейшем расчет  $K_1'''$  и  $K_2'$  для алкенилгалогенидов проводился по уравнению (1) и (4). Результаты опытов представлены в табл. 1-8.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Экспериментальные данные по кинетике гидролиза алкенилбензолсульфонатов взяты из работы [1] и пересчитаны по уравнению (4). Данные по расчету  $K_2'$  для реакции гидролиза аллилбензолсульфоната приведены в табл. 1. Алкенилгалогениды перед кинетическими измерениями дважды перегонялись, физико-химические характеристики алкенилгалогенидов представлены в табл. 2.

Некатализированный гидролиз алкенилгалогенидов проводился в 70 % д.в. растворе в ампулах при исходной концентрации галогенидов  $1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. При щелочном гидролизе соотношение галогид:щелочь равно 1:3. Торможение реакции осуществлялось резким охлаждением реакционной смеси. Через определенные промежутки времени пробы по 10 мл выливали в охлажденный 70 % д.в. раствор (5 мл) в случае некатализированного гидролиза и в 10 мл 0,05 N соляной кислоты в случае щелочного гидролиза. Ряд таких анализов с соответствующим диапазоном времени обеспечили необходимые данные для вычисления моно- и бимолекулярных констант скорости реакции в соответствии с уравнениями (1) и (4).

Таблица I

Значения  $K_2'$  гидролиза аллилбензолсульфоната  
при 30°.

Время сек	Концентрация		$K_2' \cdot 10^4$ л. моль-л. сек <sup>-1</sup>
	Основания а моль/л	эфира б моль/л	
0	0.03524	0.01257	
3000	0.03322	0.01064	9.01
4200	0.03242	0.00984	9.94
6900	0.03096	0.00819	9.78
9300	0.03014	0.00747	9.68
13500	0.02868	0.00610	9.05
16200	0.02787	0.00520	9.53
22320	0.02657	0.00390	9.05
29400	0.02543	0.00276	9.23

$$K_1'' = 2.26 \cdot 10^{-5} \text{ сек.}^{-1};$$

$$K_2' = 9.37 \cdot 10^{-4}$$

Таблица 2.

Физико-химические константы алкенилгалогенидов. *Р.И.*

$R$	Т. кип	$\alpha_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M R_D$	
				Найдено	Вычислено
$CH \equiv CCH_2$	65	1.0434	1.4377	18.74	18.92
$CH_2 = CHCH_2$	45	0.9379	1.4154	20.47	20.45
$CH_2 = C(CH_3)CH_2$	70	0.9513	1.4321	24.69	25.07

Типичные данные для некатализируемого гидролиза хлористого аллила, измеренные методом отбора проб приведен в табл. 3.

Таблица 3.

Константы скорости некатализируемого гидролиза хлористого аллила измеренные методом отбора проб при  $50 \pm 0,01^\circ$ .

№ пп	Время в часах	КОЕ/мл.	$\ln x$	$k, 10^7 \text{ сек}^{-1}$
1	92	0,30	2.90	2.958
2	233	0,70	2.50	2.936
3	369	1,05	2.15	2.990
4	549	1,43	1.77	2.990
5	741	1,76	1.44	2.992
6	1046	2,12	1,08	2.884
7	1280	2,38	0.82	2.960
8	1743	2,67	0.55	2.864

$$k_1 (\text{сред}) = 2.94 \cdot 10^{-7}$$

Сводные данные по константам скоростей некатализируемого и катализируемого гидролиза алкенилхлоридов представлены в таблицах 4, 5 и алкенилсульфонатов в табл. 6.

Таблица 4.

Значение энергетических параметров для неката-  
лизированного гидролиза алкенилхлоридов

 $RCl$ 

R	$K_1 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$			E	lg A	$-\Delta S^\ddagger$
	30°	40°	50°			
$CH \equiv CCH_2$	0.0102	0.0325	0.0756	19,5	5.08	47.32
$CH_2=CH-CH_2$	0.321	1.090	2.940	19.8	6.91	22.06
$CH_2=C(CH_3)CH_2$	0.503	1,250	3.621	19.2	6.55	30.57

Таблица 5.

Значение энергетических параметров для щелочного  
гидролиза алкенилхлоридов

 $RCl$ 

R	$K_1' \cdot 10^5 \text{ л.моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$			E	lg A	$-\Delta S^\ddagger$
	30°	40°	50°			
$CH \equiv CCH_2$	0.328	1.04	2.39	19.30	8.44	21.94
$CH_2=CHCH_2$	2.98	8.45	22.50	19.65	9.65	16.40
$CH_2=C(CH_3)CH_2$	4.43	10.60	30.10	18.60	9.08	19.08



Таблица 6.

Сводная таблица данных скорости гидролиза алкил-, алкенилсульфонатов и алкенилгалогенидов.

Вещество	$t^{\circ}\text{C}$	$K_1, \text{сек}^{-1}$	$K_2', \text{л.моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$	$K_2/K_1$
I	2	3	4	5
* Пропергилбен- золсульфонат	30	$5,01 \cdot 10^{-7}$	$6,10 \cdot 10^{-4}$	1237
	40	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	1210
	50	$4,58 \cdot 10^{-6}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	812
* Аллил - бензолсульфонат	30	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$9,37 \cdot 10^{-4}$	41
	40	$6,46 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-3}$	39
	50	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^{-3}$	38
* Метилаллил- бензолсульфонат	30	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	68
	40	$7,28 \cdot 10^{-5}$	$4,69 \cdot 10^{-3}$	64
	50	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	60
** Метил- бензолсульфонат	30	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	67
	40	$6,78 \cdot 10^{-5}$	$4,22 \cdot 10^{-3}$	62
	50	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	55
* Этил- бензолсульфонат	30	$7,51 \cdot 10^{-7}$	$4,12 \cdot 10^{-5}$	55
	40	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	48
	50	$8,33 \cdot 10^{-6}$	$3,49 \cdot 10^{-4}$	42
Пропаргил хлористый	30	$1,02 \cdot 10^{-9}$	$3,28 \cdot 10^{-6}$	3215
	40	$3,25 \cdot 10^{-9}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	3200
	50	$7,56 \cdot 10^{-9}$	$2,39 \cdot 10^{-5}$	3163

I	!	2 !	3	!	4	!	5
Аллил	30	$3,81 \cdot 10^{-8}$			$2,98 \cdot 10^{-5}$		784
хлористый	40	$1,09 \cdot 10^{-7}$			$8,45 \cdot 10^{-5}$		775
	50	$2,94 \cdot 10^{-7}$			$2,25 \cdot 10^{-4}$		765
Метилаллил	30	$5,03 \cdot 10^{-8}$			$4,43 \cdot 10^{-5}$		880
хлористый	40	$1,25 \cdot 10^{-7}$			$1,06 \cdot 10^{-4}$		848
	50	$3,62 \cdot 10^{-7}$			$3,01 \cdot 10^{-4}$		831

\*) в 70 % диоксано-водном растворе (по объему) по данным работы [1].

\*\*) в воде по данным работы [3].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Исходя из экспериментальных данных по кинетике гидролиза алкенилхлоридов и сульфонов желательным было подойти к истолкованию механизма реакции. В работе [1] нами были рассчитаны значения  $\rho^\circ$  характеризующие передачу влияния заместителей в эфирах замещенной бензолсульфокислоты алкил- и алкениловых спиртов. Близость значений  $\rho^\circ$  указывала на известное сходство механизмов гидролиза тех и других. Кинетика гидролиза алкилсульфонатов обстоятельно исследована в работах Sommila [4], Robertson [5] и др. авторов [6]. Авторы полагают, что они гидролизуются по механизмам  $S_N2-S_N1$ , подобно алкилгалогенидам (работы Ингольда, Мельвин-Хьюза и др. авторов [7]). По ряду экспериментальных данных авторы пришли к выводу о том, что для алкенилсульфонатов переход от  $S_N2-S_N1$  механизмам осуществляется более легко чем в случае соответствующих галогенидов. Одним из критериев, характеризующих протекание реакции

по  $S_N2-S_N1$  механизмам является изменение скорости реакции под влиянием замены слабого нуклеофила более сильным, например, замены  $H_2O$  ионом  $OH^-$ . Отсутствие ускорения в последнем случае позволяет классифицировать механизм как приближающийся к  $S_N1$ . Чем больше относительная величина  $K_{OH^-}/K_{H_2O}$ , тем меньшая вероятность  $S_N1$  механизма.

Для характеристики механизма гидролиза алкенилсульфонатов и алкенилгалогенидов мы также избрали в качестве критерия отношения  $K_{OH^-}/K_{H_2O}$ , которые представлены в табл. 6,7. Величины  $K_{OH^-}/K_{H_2O}$  для аллил- и метилаллилсульфонатов с одной стороны и метил- и этилбензолсульфонатов с другой близки между собой и колеблются в пределах 40-65, что помимо ранее полученных значений  $\rho^\circ$  (+1,388, +1,317, +1,425) может служить дополнительным доказательством общности механизма их гидролиза.

Для пропаргилбензолсульфоната отношение  $K_{OH^-}/K_{H_2O}$  велико и равно около 1200, последнее указывает на большую чувствительность реакции к нуклеофильности реагента и в этом случае механизм реакции далек от  $S_N1$  и повидимому приближается к одностадийному  $S_N2$  механизму. Таким образом, природа спиртового радикала оказывает существенное влияние не только на скорость водного и щелочного гидролиза, но и на механизм реакции.

Сравнение реакционной способности алкенилсульфонатов с соответствующими алкенилгалогенидами представлено в табл.7, обращает внимание значительно меньшая скорость "водного" и щелочного гидролиза алкил- и алкенилгалогенидов по сравнению с соответствующими эфирами бензолсульфокислоты. Для щелочного гидролиза это уменьшение  $\sim$  в 22-39 раз, водного в 260 раз

Таблица 7.

Сравнение реакционной способности алкенилсульфонатов по отношению к соответствующим алкенилгалогенидам для реакций (I) и (II).

RX	$K_x/K_{ce} (OH^-)$	$K_x/K_{ce} (H_2O)$	$K_{OH^-}/K_{H_2O} (50^\circ)$
$CH_3Cl$	I	I	180
$C_6H_5SO_2OCH_3$	22	260	50
$CH_2=CHCH_2Cl$	I	I	782
$C_6H_5SO_2OCH_2CH=CH_2$	29	58I	38
$CH_2=C(CH_3)CH_2Cl$	I	I	83I
$C_6H_5SO_2OCH_2C(CH_3)=CH_2$	39	538	60
$C\equiv CCH_2Cl$	I	I	3I63
$C_6H_5SO_2OCH_2C\equiv CH$	605	223	8I2

(для хлористого метила по сравнению с метилбензолсульфонатом) и в 538–580 раз для хлористого аллила и метилаллила по сравнению с аллил- и метилаллилбензолсульфонатом. Это позволяет сделать вывод о том, что если чувствительность к нуклеофильной атаке алкил- и метилаллилсульфонатов примерно одинакова, то при наличии менее основного нуклеофила (молекул  $H_2O$ ) алкенилсульфонаты оказываются значительно более реакционноспособными по сравнению с алкилсульфонатами и особенно алкилгалогенидами, т.е. склонность к образованию связей в переходном состоянии в эфирах проявляется меньше чем в галоидных соединениях, а связь

$C-O$  в эфирах разрывается легче, чем связь  $C-Cl$  в алкилгалогенидах. Следовательно, алкенилсульфонаты должны являться значительно более активными алкенирующими средствами, особенно по отношению к малооснов-

ным нуклеофилам, по сравнению с алкенилгалогенидами. Наконец, величины  $K_{OH^-}/K_{H_2O}$  для алкенилгалогенидов значительно выше, чем для хлористого метила, последнее указывает на смещение механизма реакции в сторону  $S_N2$ . Отношение  $K_{OH^-}/K_{H_2O}$  у метилового, аллилового и метилаллиловых эфиров бензолсульфокислоты сравнительно невелико и колеблется от 40-60. Следовательно, увеличение скорости гидролиза за счет введения  $OH^-$  ионов, хотя и имеет место, но оно не велико и по видимому механизм реакции промежуточный  $S_N2-S_N1$  с приближением к  $S_N1$ .

Совершенно особое место занимает хлористый пропаргил и пропаргилбензолсульфонат. У первого наблюдается увеличение отношения  $K_{OH^-}/K_{H_2O}$  по сравнению с хлористым аллилом и метилаллилом примерно в 4 раза и отвечает по видимому типичному механизму  $S_N2$ . То же самое можно сказать по поводу пропаргилбензолсульфоната - отношение  $K_{OH^-}/K_{H_2O}$  для щелочного гидролиза в 15-20 раз больше чем у метилаллил- и аллилбензолсульфоната, для водного гидролиза ~ в 2 раза меньше чем у этих же эфиров - все это свидетельствует в пользу механизма  $S_N2$ .

#### ВЫВОДЫ.

1. Исследована кинетика катализированного и некатализированного гидролиза алкенилгалогенидов.

2. Показано, что алкенилсульфонаты являются значительно более активными алкилирующими средствами по сравнению с соответствующими алкенилгалогенидами, особенно по отношению к менее основным нуклеофильным реагентам.

3. Высказано предположение, что хлористый пропаргил и пропаргилбензолсульфонат гидролизуются по механизму



$S_N2$ , хлористый аллил, метилаллил и соответствующие бензолсульфонаты гидролизуются по промежуточному механизму  $S_N2-S_N1$ , причем у первых смещение в сторону  $S_N2$ , у второго в сторону механизма  $S_N1$ .

### Л и т е р а т у р а.

- [1] Р.В.Визгерт, Р.В.Сендега. Реакционная способность органических соединений, Тарту, 1968. (в печати).
- [2] Е.К.Савчук, Р.В.Визгерт. Научные записки Львовского политехнического ин-та, серия хим-тех. № 3, вып. I, 1958.
- [3] S. Naeffman, R. Robertson, *Canad. J. Chem.*, **38**, N 11, 2033 (1960)
- [4] E. Tammila and Murto, *J. Acta Chem. Scand.*, **16**, 53 (1962);  
E. Tammila and Maltano, *Suomen Kemistilehti*, **13**, **25**, 148 (1955);  
E. Tammila, *Suomen Kemistilehti*, **13**, **15**, 9 (1942); **11**, 17 (1944); **13**, **25**, 34 (1952);  
E. Tammila and J. Jutila, *J. Acta Chem. Scand.*, **6**, 844 (1952);  
E. Tammila and M. Lindholm, *J. Acta Chem. Scand.*, **5**, 647 (1951).
- [5] R. Robertson, *Canad. J. Chem.*, **31**, 589 (1953); **33**, 1536 (1955); **35**, 7613 (1957);  
*J. Chem. Phys.*, **25**, 375 (1956); J. Baker, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 632 (1941);  
E. Hughes, C. Inheld, N. Saher, *J. Chem. Soc.*, 349 (1940);  
P. Barnard and R. Robertson, *Canad. J. Chem.*, **39**, N 4, 881 (1961).
- [6] Р.В.Визгерт, Укр.хим.жур. т. XX, в. 3, 272 (1954).  
Р.В.Визгерт, Е.К.Савчук. ЖОХ, т. 36, 2261 (1956);  
В.А.Пальм, Р.В.Визгерт. Док. АН СССР, т. 142, № 5, 1091 (1962); Р.В.Визгерт. Усп.хим. т. 32, в. I (1963).
- [7] C. Sweim, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1119 (1948);  
C. Sweim, R. Eddy, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2989 (1948);  
C. Sweim and Langsdorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2813 (1951)



NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION REACTIONS AT  
THE ALIPHATIC CARBON ATOM OF THE UNSATURATED  
ESTERS OF AROMATIC SULPHONIC ACIDS

R.V.Vishert, R.V.Sendehe

Order of Lenin Polytechnical Institute,  
the Department of general and inorganic  
Chemistry

Lvov, the USSR

Received on II of May, 1968

S U M M A R Y

Kinetics of the uncatalyzed and alkaline hydrolysis, of the alkenohalides  $RCL$  / $R = CH_2 = CH.CH_2$ ,  $CH_2 = C/CH_3/CH_2$ ,  $CH = C.CH_2$ , corresponding alkenosulphonates  $C_6H_5SO_2OR$ , / $R = CH = CCH_2$ ,  $CH_2 = CHCH_2$ ,  $CH_2 = C/CH_3/CH_2/$ , and alkansulphonates  $C_6H_5SO_2OR$ , / $R = CH_3$ ,  $CH_2CH_3/$ , have been investigated and the energy parameters  $E$ ,  $\lg A$ ,  $\Delta S^\ddagger$  have been computed. The values of the bimolecular rate constants with regard for the uncatalyzed hydrolysis ones have been determined.

It was showed that alkenosulphonates are considerably more active alkylizing means than corresponding alkenohalides especially with the weak basic nucleophilic reagents.

The experimental data have been put in the tables  
/ 1 - 7 /.

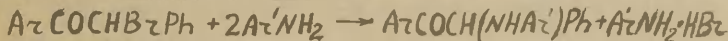
# О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ п-ТОЛУИДИНА $\alpha$ -БРОМ-4-Х-ДЕЗОКСИБЕНЗОИНАМИ.

В.С.Караван, Т.Е.Жеско, Н.Я.Цапова, Т.И.Темникова.

Ленинградский государственный университет  
им.А.А.Жданова.

Поступило 7 июня 1968 г.

В работах<sup>1,2</sup> изложены результаты исследования кинетики реакций  $\alpha$ -бромдезоксibenзоинов с ароматическими аминами в этилцеллозольве:

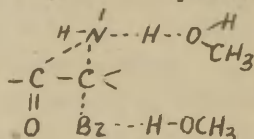


Рассчитанные значения параметров активации характерны для процессов  $S_N2$ , идущих через сильно упорядоченное полярное переходное состояние (типа реакций Меншуткина и ацилирования аминов). На основании полученных данных было сделано предположение, что комплекс Дьюара - Уинстайна, наиболее приемлемый для процессов взаимодействия  $\alpha$ -галогенкарбонильных соединений с нуклеофильными агентами<sup>3,4</sup>, будет в случае изучаемых нами реакций существенно асимметричным (преобладает взаимодействие амина с  $\alpha$ -C-атомом)<sup>1</sup>.

В настоящей работе проведено рассмотрение скорости взаимодействия  $\alpha$ -бромдезоксibenзоинов с п-толуидином в следующих растворителях: метаноле ( $E = 32,65$ ), нитробензоле ( $E = 34,75$ ), диоксане ( $E = 2,21$ ) и отчасти в бензоле ( $E = 2,28$ ). Методика кинетического эксперимента и обработка результатов аналогичны описанным ранее<sup>1</sup>.

Согласно представлениям Хьюза и Ингольда<sup>5</sup> скорость реакции, идущей через переходное состояние более полярное, чем исходные реагенты, возрастает с увеличением полярности ( $\epsilon$ ) среды. С этим согласуются, в частности, данные по влиянию растворителя на реакцию Меншуткина<sup>6</sup>. Известно, однако, что влияние растворителя на процесс взаимодействия молекул (равно как и реагирующих молекул с растворителем) не ограничивается лишь чисто электростатическим взаимодействием и что часто преобладающее

влияние оказывает специфическая сольватация (образование водородных связей, донорно-акцепторных комплексов и т.п.)<sup>7,8</sup>. Поэтому необходимо принимать во внимание не только  $\epsilon$  растворителя, но и его нуклеофильные и электрофильные свойства. Так, метанол и нитробензол можно рассматривать как приблизительно изодиэлектрические среды, однако изученные нами реакции (табл. I и 2) протекают в нитробензоле почти в 10 раз медленнее. Очевидно, это связано с тем, что метанол, в отличие от нитробензола, может оказывать электрофильное содействие отщеплению уходящей группы ( $Bz^-$ ) и, как более основной растворитель, способствует отщеплению протона аминогруппы:



Поэтому даже в этилцеллозольве, имеющем значительно меньшую  $\epsilon^*$ , но проявляющем, как и метанол, амфотерные свойства, скорость реакции оказывается большей в 1.6 раза, чем в нитробензоле.

Рассчитанные для реакций в нитробензоле энтальпии активации (табл. 2) систематически ниже, чем  $\Delta H^\ddagger$  в этилцеллозольве<sup>2</sup>. Такое понижение энтальпии, несмотря на меньшую скорость, в нитробензоле объясняется тем, что в этилцеллозольве молекулы исходного амина сильно сольватированы за счёт водородных связей, и на разрушение этой сольватной оболочки требуется дополнительная энергия. В нитробензоле же молекулы амина сольватированы значительно меньше, поскольку нитробензол является аprotонным растворителем, а его основность невелика. Изменение же скорости в нитробензоле по сравнению с метанолом контролируется в данном случае энтропийным фактором, т.е. большую скорость имеет та реакция, у которой выше

---

\*  $\epsilon$  этилцеллозольва, измеренная нами на диэлькометре, равна 13,7.

ТАБЛИЦА 1.

Константы скорости реакций ( $10^4 k$  л/моль сек.)

$\alpha$ -бром-4-X-дезоксibenзоинов с п-толуидином при 60°C.

X	Растворитель		
	метанол	этилцеллозоль*	диоксан
OCH <sub>3</sub>	105 ± 1	15.1 ± 0.1	1.27 ± 0.03
CH <sub>3</sub>	118 ± 2	18.4 ± 0.1	1.48 ± 0.03
H	135 ± 3	21.2 ± 0.1	1.78 ± 0.05
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	158 ± 2	25.9 ± 0.6	2.32 ± 0.05
Cl	226 ± 3	37.4 ± 0.3	3.37 ± 0.06

\* Данные из работы<sup>2</sup>.

ТАБЛИЦА 2.

Константы скорости и параметры активации реакции

$\alpha$ -бром-4-X-дезоксibenзоинов с п-толуидином в нитро-бензоле.

X	$10^4 k$ л/моль сек.			$\Delta H^\ddagger$ ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.ед.
	40°C	50°C	60°C		
OCH <sub>3</sub>	3.35 ± 0.04	-	9.68 ± 0.06	10.36	41.4
CH <sub>3</sub>	4.16 ± 0.02	6.60 ± 0.04	11.8 ± 0.1	10.20	41.5
H	4.64 ± 0.04	-	13.8 ± 0.1	10.21	41.3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5.69 ± 0.03	-	16.3 ± 0.2	10.26	40.7
Cl	8.18 ± 0.04	13.7 ± 0.1	23.2 ± 0.2	10.18	40.4

энтропия активации. Эти результаты согласуются с данными по энергиям активации в различных растворителях для реакции Меншуткина<sup>6</sup>.

Резкое уменьшение скорости реакции в бензоле (для  $\alpha$ -бром-4-метилдезоксibenзоина  $K = 1,2 \cdot 10^{-6}$  л/моль сек) является результатом того, что бензол, помимо низкой  $\epsilon$ , обладает крайне слабо выраженными кислотно-основными свойствами. В диоксане же, изодиэлектрическом бензолу растворителе, но обладающем значительно более основными свойствами, наблюдается существенное увеличение, по сравнению с бензолом, скорости реакций, поскольку при образовании активированного комплекса диоксан может способствовать отщеплению протона от аминогруппы, увеличивая таким образом её нуклеофильность.

Отметим, что в диоксане наблюдается слабый каталитический эффект соли амина, о чём можно судить по монотонному увеличению константы скорости в ходе реакции до 25-30% конверсии, пока соль амина не начнёт выпадать в осадок и не установится её постоянная концентрация. Наличие такого катализа в реакциях ацилирования и алкилирования аминов наблюдалось в целом ряде работ Литвиненко<sup>9,10</sup> и Хадсона<sup>11</sup> с сотр.

Действительно, если растворитель имеет низкую  $\epsilon$  и не обладает кислотными свойствами (диоксан, бензол и т.п.), то функцию электрофила, способствующего отщеплению уходящей группы, может выполнять соль амина (N-N - кислота). С увеличением  $\epsilon$  апротонного растворителя роль этого эффекта должна ослабляться, поэтому в нитробензоле он практически и не наблюдается.

Таким образом, процесс взаимодействия  $\alpha$ -галогенкетон с ароматическими аминами действительно идёт через сильно полярный активированный комплекс и скорость реакций в растворителях одинаковой природы симбатна  $\epsilon$  среды (ср. диоксан-нитробензол, этилцеллозольв-метанол), однако, при различных вкладах специфической сольватации в свободную энергию активации такая симбатность не имеет места (ср. метанол-нитробензол, этилцеллозольв-нитробензол).



Наименее изученной проблемой, связанной с ролью растворителя в химических процессах, является зависимость величины реакционной константы  $\rho$  от среды. И в этом случае учитывается, как правило, лишь электростатическое взаимодействие растворителя с растворённым веществом<sup>1,2</sup>, т.е. полярность среды ( $\rho = f(\epsilon)$ ). В то же время встречаются случаи, когда  $\rho$  практически не зависит от  $\epsilon$ <sup>13,14</sup>.

По данным таблиц 1 и 2 нами рассчитаны параметры корреляции реакционной способности исследуемой системы в зависимости от изменения заместителя в субстрате (табл.3):

ТАБЛИЦА 3.

Параметры уравнения Гаммета для реакции замещённых  $\alpha$ -бромдезокоибензоинов с п-толуидином при 60°C.

Растворитель	$\rho$	$-\lg k_0$	$S_0$	$r$
Этилцеллозольв	0.781	2.618	0.046	0.977
Метанол	0.667	1.818	0.034	0.974
Нитробензол	0.750	2.814	0.030	0.980
Диоксан	0.858	3.682	0.047	0.970

Если сравнивать реакционные константы в растворителях близкого характера (метанол-этилцеллозольв, нитробензол-диоксан), то оказывается, что  $\rho$  уменьшается с ростом диэлектрической постоянной среды. Однако, в изоэлектрических растворителях различного характера (метанол-нитробензол) значения  $\rho$  не равны. Очевидно, и в этом случае необходимо учитывать наличие специфической сольватации. Так, метанол, осуществляя электрофильное содействие уходящей группе, способствует разрыву старой связи (увеличивает вероятность  $S_N1$  процесса), что должно выражаться в уменьшении величины  $\rho$ . С другой стороны, метанол, как указывалось выше, усиливает нуклеофильность амина, приводя к увеличению  $\rho$ . Повидимому, первый процесс (электрофильный) вносит больший вклад в изменение константы  $\rho$ , которая в ме-



таноле становится меньше, чем в нитробензоле.

Ранее нами было установлено, что в этилцеллозольве<sup>15</sup> как константа чувствительности реакции к изменению электрофильности субстрата, так и  $\rho$  при варьировании электронной плотности нуклеофильного центра изменяются симбатно реакционной способности системы, характеризуемой  $\lg k_0$ . Оказалось, что такое положение имеет место и в случае метанола.

#### ТАБЛИЦА 4.

Константы скорости ( $10^4 k$  л/моль сек.) реакций 4-Х- $\alpha$ -бромдезоксibenзоинов с м-У-замещёнными анилина в метаноле при 60°C.

$\begin{matrix} \text{X} \\ \text{Y} \end{matrix}$	Cl	CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>	148 $\pm$ 2	92.3 $\pm$ 0.7
H	98.8 $\pm$ 0.5	55.4 $\pm$ 0.4
Cl	29.5 $\pm$ 0.3	17.8 $\pm$ 0.2
NO <sub>2</sub>	8.83 $\pm$ 0.04	5.71 $\pm$ 0.04

По данным таблицы 4 было найдено, что реакционная способность этих систем коррелируется следующими уравнениями:

$$1. (4\text{-CH}_3\text{-}) \lg k = -2.241 - 1.4196^\circ (\gamma = 0.999, S_0 = 0.017).$$

$$2. (4\text{-Cl-}) \lg k = -1.968 - 1.5486^\circ (\gamma = 0.999, S_0 = 0.034).$$

Действительно,  $\rho_{\text{II}}^\circ > \rho_{\text{I}}^\circ$ , т.е. более реакционно-способная серия имеет и большую чувствительность. Кроме того, сравнивая данные в метаноле и этилцеллозольве<sup>15</sup> можно заметить, что как  $|\rho|$ , так и  $|\rho^\circ|$  имеют меньшее значение в метаноле, т.е. в растворителе с большей  $\epsilon$ .

В то же время в работе<sup>13</sup> указывается, что для реакции бензоилхлорида с анилинами реакционные константы в бензоле и нитробензоле одинаковы, т.е.  $\rho$  не зависит от полярности среды. Очевидно, и в этом случае целесообразно учитывать не только разницу в значениях  $\epsilon$ , но и различие в основности указанных растворителей,

поскольку эти свойства среды вносят противоположные по знаку вклады в изменение  $\rho$  : отрицательный по  $\epsilon$  и положительный по основности. Возможная компенсация вкладов и приведёт к кажущейся независимости  $\rho$  от  $\epsilon$  среды.

Для реакции анилина с замещёнными бензоилхлоридами в бензоле было найдено<sup>16</sup>, что  $\rho = 1.22$ . Для исследуемых же нами субстратов ( $\alpha$ -галогенкетоны) в нитробензоле  $\rho = 0.75$ . Поскольку в этих растворителях сравнение величин  $\rho$  допустимо<sup>13</sup>, уменьшение реакционной константы при переходе от реакции присоединения по карбонильной группе к нуклеофильному замещению в  $\alpha$ -галогенкетонах согласуется с предположением, что в последнем случае в переходном состоянии преобладает взаимодействие нуклеофила с  $\alpha$ -углеродным атомом.

## ВЫВОДЫ.

1. Различие в скорости реакций  $\alpha$ -бром-4-Х-дезоксibenзоинов с ароматическими аминами в изодиэлектрических средах связано с различием в кислотно-основных свойствах этих растворителей.

2. Указанные свойства определяют и зависимость величины реакционной константы  $\rho$  от характера растворителя.

3. Найденная в нитробензоле величина  $\rho$  согласуется с предположением, что в переходном состоянии преобладает взаимодействие нуклеофила с  $\alpha$ -С-атомом.

## ЛИТЕРАТУРА.

1. В.С. Караван, Т.Е. Жеско, Т.И. Темникова, ЖОрХ, 5, 1000 (1968)
2. В.С. Караван, Т.Е. Жеско, Т.И. Темникова, ЖОрХ, 5, в печати.
3. C.A. Bunton „Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom. Amsterdam 35 (1963)“.
4. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, 1960, стр. 104.
5. К. Ингольд, Механизм и строение органических соединений, ИЛ, 1959, стр. 280.
6. Н.В. Сапожникова, Кинетика химических реакций в растворах, УПИ, Свердловск, 1963, стр. 37.

7. Б.И. Чубар, Усп. хим., 34, 1227 (1965).
8. И.А. Коппель, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соединений, 4, 381 (1967).
9. Л.М. Литвиненко, Н.М. Олейник, ЖОХ, 33, 2282 (1963).
10. Л.М. Литвиненко, В.А. Савелова, ЖОХ, 36, 1524 (1966).
11. Hudson *J. Chem. Soc.* 1966. B. 761
12. Kitpatzik *J. Am. Chem. Soc.* 75 3812 (1953)
13. Л.М. Литвиненко, Н.М. Олейник, ЖОХ, 32, 2290 (1962).
14. С.М. Шейн, Л.А. Козорез, Реакц. способн. орг. соединений, 3, 45 (1966).
15. В.С. Караван, Т.Е. Жеско, Т.И. Темникова, Реакц. способн. орг. соединений, 5, 60 (1968).
16. C. Hinshelwood *J. Chem. Soc.* 1081. 1934

УДК 541.127:547.636+547.552

THE EFFECT OF SOLVENT IN ALKYLATION REACTIONS OF  
N-TOLUIDINE WITH  $\alpha$ -BROMO-4-X-DESOXYBENZOINS

V.S. Karavan, T.E. Zhesko, H.Y. Tsapova, T.I. Temnikova  
Leningrad State University, Chemistry Department

Received June 7, 1968.

S u m m a r y

In this paper the kinetics of the reaction of  $\alpha$ -bromo-desoxybenzoins with aromatic amines in methanol, nitrobenzene, dioxan and partly in benzene has been studied.

The systems methanol-nitrobenzene, dioxan-benzene can be considered roughly as isodielectric mediums.

However in methanol the reaction runs approximately 10 times faster, than in nitrobenzene (tabl. 1,2) and in dioxan the rate of reaction is higher than in benzene. The differences in reaction rates in isodielectric media are connected with the differences in acid-base character of the solvents.

The tabl. 3 shows the correlation parameters of Hammett's equation for studied reactions in different solvents. The changes of the absolute values of the  $\rho$ -constants also can be related to the acid-base character of the solvents.

In the solvents of the similar character (methanol-ethylcellosolve, nitrobenzene-dioxan)  $\rho$  decreases with the growth of dielectric constant of the medium.

The results obtained in the case of methanol as a solvent confirm the previous observation of change of  $\rho$  and  $\lg k$ . (tabl. 4).

Comparison of the obtained  $\rho$ -values in case of nitrobenzene with those known from the literature<sup>16</sup> for addition reaction of aniline to carbonyl of  $\text{ArCOCl}$  agrees with the suggestion that the main contribution to the property of the transition state is made by the interaction of the nucleophilie with  $\alpha$ -C-atom.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ.  
ХХХУ. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ БРОМБЕНЗОЛА, о-, м-, п-ДИБРОМБЕНЗОЛОВ  
И п-БРОМФЕНИЛМЕТИЛСУЛЬФОНА С АЛКОГОЛЯТАМИ НАТРИЯ В СРЕДЕ  
СООТВЕТСТВУЮЩИХ БЕЗВОДНЫХ СПИРТОВ.

С.М.Шейн, А.В.Евстифеев, В.Ф.Стариченко

Новосибирский институт органической химии  
Сибирского отделения АН СССР

Поступило 7 июня 1968 г.

Порядок подвижности галоидов в реакциях ароматических галоидных соединений с нуклеофильными реагентами является одним из основных критериев механизма этих процессов <sup>1,2</sup>. Вместе с тем, по имеющимся данным <sup>1</sup> соотношение скоростей реакций ароматических хлор- и бромпроизводных не остается постоянным, а изменяется в зависимости от многих факторов: природы субстрата и реагента, температуры реакции, растворителя. Ограниченность данных по измерению скоростей реакций ароматических бромпроизводных с нуклеофильными реагентами не позволяет также количественно оценить влияние заместителей на скорости реакций замещения ароматически связанного брома. Вследствие этого лишь 4 реакционные серии из 60 известных для реакций нуклеофильного замещения различных галоидов относятся к корреляциям по уравнению Гаммета констант скоростей реакций замещенных бромбензолов с



$\sigma^-$ -константами заместителей <sup>3</sup>.

Нам представилось важным изучить, как влияют заместители на подвижность ароматически связанного брома в реакциях с одним из наиболее распространенных классов реагентов - алкоголятами натрия. Для этого нами измерены скорости реакций бромбензола и его о-, м-, п-бром- и п-метилсульфонилзамещенных с метилатом натрия, бромбензола с этилатом натрия и п-бромфенилметилсульфона с н-пропилатом и н-амилатом натрия в среде спиртов, соответствующих алкоголятам. Полученные результаты позволили сопоставить подвижности различных бром- и хлорбензолов, провести корреляцию констант скоростей реакций с метилатом натрия бромбензола и его мета- и пара-замещенных с  $\sigma^-$ -константами заместителей.

Прежде всего необходимо было установить как протекают реакции бромбензола и его замещенных с алкоголятами натрия. Блау <sup>4</sup> нашел, что нагревание бромбензола с метилатом натрия (220-230°, 24 часа) дает смесь продуктов: анизол, фенол, бензол и дифениловый эфир. В более мягких условиях (150°) из п-дибромбензола образуется п-броманизол и п-бромфенол <sup>5</sup>. Однако, при реакции п-дибромбензола с этилатом натрия (190°, 20 час.) образуется фенетол, бромбензол, бензол <sup>6</sup>. Известно <sup>7-9</sup> также, что анизол при взаимодействии с метилатом натрия количественно превращается в фенол.

Нами показано, что при 230° в течение 12 часов бромбензол реагирует с метилатом натрия в метиловом спирте на 94%. При этом, наряду с основным продуктом - фенолом (выход 64%), образуется бензол с выходом 28% и анизол - 2%. При реакции



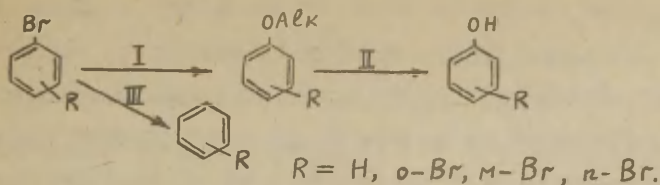
бромбензола с этилатом натрия ( $210^{\circ}$ , 10 час.) образуется фенетол, фенол и бензол с выходами 24,10,16% соответственно и остается 49% непрореагировавшего исходного продукта. Аналогично реагируют о-, м-, п-дибромбензолы с метилатом натрия при  $190^{\circ}$ . Продуктами этих реакций являются броманизолы, бромфенолы и бромбензол. Однако, выход бромбензола не превышает 1-3%, а соотношение выходов броманизолов и бромфенолов зависит от взаимного расположения атомов брома в дибромбензолах (табл. I).

Таблица I

Соотношение выходов продуктов реакций метоксилирования (I), деметилирования (II) и восстановления (III) в процессе взаимодействия бромбензола и о-, м-, п-дибромбензолов с метилатом натрия в метиловом спирте.

$R-C_6H_4Br$	Соотношение выходов реакций	
	I / III	I / II
H	3.4	0.03
о- Br	33	0.4
м- Br	66	2.8
п- Br	62	2.6

Приведенные экспериментальные данные указывают на протекание реакций бромбензола, о-, м-, п-дибромбензолов с алкоголятами натрия по схеме:



Подтверждением этого является также аналогия с схемами реакций хлорбензола и дихлорбензолов с алкоголятами натрия<sup>8,9</sup>.

Таким образом, взаимодействие бромбензола и дибромбензолов с алкоголятами натрия является сложным параллельно-последовательным процессом. Вначале проходят две параллельные реакции: алкоксилрование (I) и восстановление (III), а затем образовавшееся алкоксисоединение вступает в реакцию дезалкилирования (II).

Наблюдаемое нами (табл. I) изменение соотношения продуктов реакций I, II, и III при взаимодействии дибромбензолов с метилатом натрия по сравнению с реакцией бромбензола с тем же реагентом связано с тем, что бром является электроноакцепторным заместителем. Введение его в молекулу бромбензола уменьшает скорость восстановления и увеличивает скорости замещения брома метоксигруппой и расщепления простого эфира. Последняя реакция, являющаяся  $S_N2$  замещением у алифатического атома углерода<sup>10</sup>, менее чувствительна к влиянию заместителей в бензольном кольце, так как передача влияния осуществляется через бензольное кольцо и атом кислорода. Значительно меньшее влияние атома брома в о-дибромбензоле на соотношение скоростей метоксилирования и дсметилования по сравнению с мета- и пара-изомерами связано, вероятно, с наличием эффекта поля

атома брома аналогично тому, что мы наблюдали ранее для реакции о-дихлорбензола с метилатом натрия<sup>9,11</sup>.

При изменении скорости замещения брома алкоксигруппой нами учитывалось протекание параллельной реакции восстановления бромбензола и последовательной реакции расщепления алкоксибензола. Реакции дибромбензолов с метилатом натрия проводились с 8-10 кратным избытком последнего, что позволяло не учитывать протекание реакции расщепления броманизолов. Процесс восстановления дибромбензолов в этих условиях протекал с незначительной скоростью. Реакция п-бромфенилметилсульфона с метилатом натрия протекает лишь с замещением брома метоксигруппой. Скорость ее при 99° была измерена Баннетом<sup>12</sup> ( $k = 3.1 \cdot 10^{-5}$  л/моль·сек).

Полученные нами кинетические данные (табл.2) позволили оценить влияние заместителей на скорости реакций замещенных бромбензолов с метилатом натрия. Введение еще одного атома брома в молекулу бромбензола увеличивает константу скорости реакции примерно в 10-30 раз. Соотношение констант скоростей реакций изомерных дибромбензолов с метилатом натрия:  $m > o > p$ -соответствует электронным эффектам брома ( -I и + M эффекты) и аналогично найденному ранее<sup>8,13</sup> для дихлорбензолов. Метилсульфонильная и нитрогруппа сильно увеличивают подвижность пара-расположенного брома. Константы скоростей реакций п- бромфенилметилсульфона и п-бромнитробензола больше, чем бромбензола соответственно на 4 и 6 порядков.

Константа скорости реакции бромбензола с этилатом натрия меньше, чем с метилатом натрия. Падение констант скоростей реакций п-бромфенилметилсульфона наблюдается также при пере-

Таблица 2

Кинетические параметры реакций бромбензола и его замещенных  
с метилатом натрия в метиловом спирте.

$R-C_6H_4Br$ R	Темпе- ратура °C	Константа скорости реакций $k \cdot 10^5$ л/моль сек	Энергия актива- ции E ккал/моль	$E_g A$	Относительные константы ско- ростей реакций при 180°.
H	200	0.71	35.9	11.4	I
	210	1.5			
	220	3.2			
	230	6.9			
o-Br	160	1.1	33.1	11.7	22 <sup>x)</sup>
	170	2.5			
	180	5.6			
	190	13			
m-Br	160	1.3	34.6	12.6	29 <sup>x)</sup>
	170	3.1			
	180	7.5			
	190	17.7			
p-Br	170	1.0	36.3	12.9	9 <sup>x)</sup>
	180	2.3			
	190	5.6			
	200	12			
p-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	100	4.4	25.9	10.8	10 <sup>4</sup>
	110	11			
	120	25			
	130	60			
p-NO <sub>2</sub> <sup>xx)</sup>	180	2·10 <sup>5</sup>			10 <sup>6</sup>

x) Величины констант скоростей реакций дибромбензолов уменьшены вдвое с учетом статистического фактора. xx) По данным I<sup>4</sup>.

Таблица 3

Кинетические параметры реакций бромбензола и п-бромфенилметилсульфона с алкоголятами натрия в среде соответствующего спирта

$R-C_6H_4Br$	Реагент	Температура $^{\circ}C$	Константы скоростей реакций $k \cdot 10^5$ л/моль·сек	Относительные константы скоростей реакций
H	$CH_3ONa$	210	1.5	1.5
	$C_2H_5ONa$	210	1.0	1.0
п- $SO_2CH_3$	$CH_3ONa$	130	60	1.8
	н.- $C_3H_7ONa^{x)}$	100	3.1	
		110	7.5	
		120	16	
		130	38	1.1
	н.- $C_5H_{10}ONa$	130	34	1.0

x)  $E = 25.0$  ккал/моль,  $\lg A = 10.1$

Таблица 4

Константы чувствительности ( $\rho$ ), коэффициенты корреляции ( $r$ ) и стандартные отклонения ( $S$ ) для реакций замещенных бромбензолов с метилатом натрия в метиловом спирте.

Температура $^{\circ}C$	$\rho$	$r$	$S$	$-\lg K_0$
25	6.6	0.999	0.19	15.14
50	6.1	0.999	0.16	13.01
100	5.2	0.999	0.15	9.63
150	4.5	0.997	0.21	7.03
200	3.9	0.994	0.27	4.99



ходе от метилата к н.-пропилату и н.-амилату натрия (табл.3). Наблюдаемое явление связано с влиянием реагента и среды на константы скоростей реакций <sup>15,16</sup>. Необходимо отметить, что найденные ранее <sup>17</sup> значения констант скоростей реакций бромбензола с этилатом натрия сильно завышены. Это связано с тем, что итальянские исследователи <sup>17</sup> не учитывали протекание параллельно-последовательных реакций и измеряли скорости реакций при глубине превращения не более 5%.



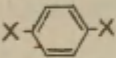
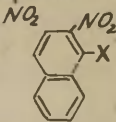

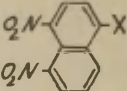

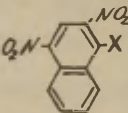
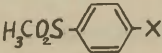
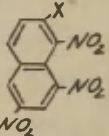

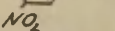
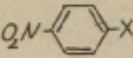
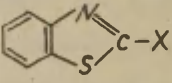
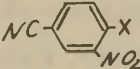
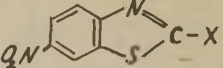
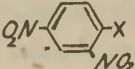
Константы скоростей реакций бромбензола, м- и п-дибромбензолов, п-бромфенилметилсульфона и п-нитробромбензола с метилатом натрия хорошо коррелируются с  $\sigma^-$ -константами заместителей (табл.4, рис.1). Константы чувствительности реакций замещенных бромбензолов с метилатом натрия, как и для других реакций нуклеофильного замещения <sup>3</sup>, снижаются с повышением температуры. Константы чувствительности реакций мета- и пара-замещенных бромбензолов с метилатом натрия значительно выше, чем пара-замещенных 2-нитробромбензолов <sup>3</sup> (при 25° 6.6 и 4.1 соответственно). Это подтверждает сделанный ранее <sup>3</sup> вывод о влиянии электроноакцепторных заместителей на константу  $\rho$ .

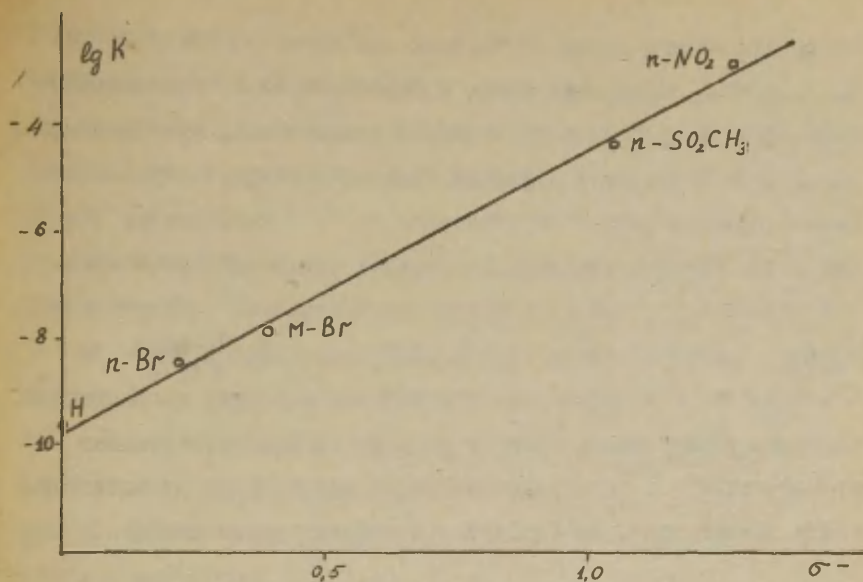
Измеренные в настоящей работе константы скоростей реакций бромбензола и его замещенных, полученные нами ранее <sup>8,18</sup> сведения о реакционной способности хлорбензола и его замещенных, а также литературные данные по подвижности брома и хлора в соединениях бензольного <sup>14,19,20</sup>, нафталинового <sup>21,22</sup> и бензотиазольного <sup>23</sup> рядов сделали возможным сравнение констант скоростей реакций бром- и хлорпроизводных, содержащих одинаковые заместители (табл.5). Как видно из приведен-



Таблица 5

Соотношение констант скоростей реакций ароматических бром- и хлорпроизводных ( $K_{Ar Br}/K_{Ar Cl}$ ) при реакциях с метилатом натрия в метиловом спирте при 50°.

Соединение ArX X = Br, Cl	$\frac{K_{Ar Br}}{K_{Ar Cl}}$	Соединение ArX X = Br, Cl	$\frac{K_{Ar Br}}{K_{Ar Cl}}$
	6.3		0.95
	4.0		0.71
	3.5		0.87
	2.2		0.43
	1.1		0.27
	0.86		
	0.93		0.82
	0.78		0.55
	0.62		



Корреляция по уравнению Гаммета констант скоростей реакций мета- и пара-замещенных бромбензолов с метилатом натрия при 100°.

ных в табл.5 данных константа скорости реакции бромбензола больше, чем хлорбензола. Введение электроакцепторных заместителей уменьшает это различие. Подвижности брома и хлора в пара-замещенных метилфенилсульфонах близки, а моно- и динитробромбензолы реагируют медленнее соответствующих хлорпроизводных. Аналогичная картина наблюдается для соединений нафталинового и бензтиазолового ряда. Таким образом, увеличение акцепторности заместителей, под влиянием которых замещаются ароматически связанные атомы брома и хлора, увеличивает подвижность хлора-в большей степени, чем брома, что и приводит к обращению относительной реакционной способности бром- и

хлорпроизводных. Между логарифмом отношений констант скоростей реакций замещенных бром- и хлорбензолов и  $\sigma^-$ -константами заместителей имеется линейная зависимость, являющаяся следствием корреляций констант скоростей реакций пара-замещенных бромбензолов и хлорбензолов с  $\sigma^-$ -константами заместителей. Так как при  $50^\circ$  для реакции замещения брома метоксигруппой  $\rho = 6.1$ , а хлора метоксигруппой  $\rho = 6.6$  -  $\lg k_0$  соответственно 13.0 и 13.8, то  $\lg \frac{K_{ArBr}}{K_{ArCl}} = 0.8 - 0.5 \sigma^-$ . Следовательно, соотношение констант скоростей реакций ароматических бром- и хлорпроизводных не является произвольным<sup>1</sup>, а по определенному закону зависит от акцепторности заместителя, находящегося в ароматическом кольце.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромбензол, о- и м-дибромбензол очищали перегонкой, п-дибромбензол - кристаллизацией из спирта. Применяли бромбензол т.кип. 155-156 $^\circ$ , о-дибромбензол т.кип. 221-222 $^\circ$ , м-дибромбензол т.кип. 219 $^\circ$ , п-дибромбензол т.пл. 85.5-86.0 $^\circ$ <sup>25</sup>. п-Бромфенилметилсульфон готовили сульфохлорированием бромбензола с последующим восстановлением в п-бромтиофенол и метилированием<sup>26</sup>, т.пл. 103 $^\circ$ . Алкоголяты натрия готовили растворением натрия в безводных спиртах.

Реакция бромбензола, о-, м-, п-дибромбензола с алкоголями натрия. а. 0.40 г бромбензола и 5.0 мл 1.8 н. раствора метилата натрия в безводном метиловом спирте нагревали в запаянной стеклянной ампуле 12 часов при 230 $^\circ$ . Охлаждали,

подкисляли и экстрагировали эфиром. Методом ГЖХ (силикон СКТИФ на кирпиче, 120°, гелий 5 л/час) установлено образование продуктов (выход в скобках): бензола (28%), фенола (63%), анизола (2%). Осталось не вступившего в реакцию бромбензола 6%.

В отдельном опыте определили содержание бромистого натрия и фенола <sup>27</sup>, выход соответственно 94 и 64% <sup>х)</sup>.

б) 0.40 г бромбензола и 5.0 мл 1.64 н. раствора этилата натрия в безводном этиловом спирте нагревали 10 час. при 210°. Выход бромистого натрия 51%, фенола 10%. Методом ГЖХ (полиэтиленгликольадипинат на кирпиче, 162°, 3 л/час) обнаружены анизол, фенол, бензол и бромбензол, выходы 24,3,16 и 49% соответственно.

в. 0.12 г о-дибромбензола и 5.0 мл 1.0 н. раствора метилата натрия в безводном метиловом спирте нагревали 3 часа при 190°. Выход бромистого натрия 66%, о-бромфенола 48%. Методом ГЖХ (полиэтиленгликольадипинат на кирпиче, 150°, гелий 3 л/час) обнаружены бромбензол (2%), о-броманизол 20%, непрореагировавшего о-дибромбензола 34%.

г. 0.12 г м-дибромбензола и 5.0 мл 1.0 н. раствора метилата натрия в безводном метиловом спирте нагревали 140 мин. при 190°. Выход бромистого натрия 66%. Методом ГЖХ (полиэтиленгликольадипинат на кирпиче, 184°, гелий 3 л/час) обнаружены бромбензол (1%), м-бромфенол (17%), м-броманизол и м-дибромбензол (вместе 82%).

<sup>х)</sup> Обработку продуктов реакции и их анализ в следующих опытах проводили аналогичным образом.

д. 0.12 г п-дибромбензола и 5 мл 1.0 н. раствора метилата натрия в безводном метиловом спирте нагревали 5.5 часа при 190°. Выход бромистого натрия 62%, п-бромфенола 16%. Методом ГЖХ (полиэтиленгликольадипинат на кирпиче, 184°, гелий 3 л/час) обнаружены бромбензол (1%), п-броманизол (45%), п-бромфенол (15%), п-дибромбензол (38%).

К и н е т и ч е с к и е   и з м е р е н и я . Скорости реакций измеряли по возрастающей концентрации бром-иона потенциометрическим титрованием  $\text{AgNO}_3$ . Реакции проводили в запаянных стеклянных ампулах, помещенных в стальные автоклавы<sup>8,28</sup>. Для создания противодавления в пространство между стенками ампулы и автоклава заливали воду. Автоклавы помещали в термостат, нагретый на 10–20° выше температуры реакции. Необходимая температура устанавливалась через 2–3 мин. после погружения автоклавов. Точность поддержания температуры  $\pm 0.1$ . За начало отсчета продолжительности реакции принимали момент погружения автоклавов, конец отсчета – извлечение автоклавов из термостата. Реакцию останавливали быстрым охлаждением водой автоклавов. В тех случаях, когда продолжительность реакции между отдельными определениями не превышала 30–40 мин., через 5–7 мин. после погружения автоклавов в термостат один из них извлекали, охлаждали, вскрывали и анализировали. Во все остальные опыты этой серии при расчете констант скоростей реакций вносили поправки в значения концентрации реагирующих веществ, продуктов реакций и продолжительности реакций. Измерение скоростей реакций, протекающих ниже 150°, проводили в запаянных стеклянных ампулах, помещенных в термостат.



Точность измерения констант скоростей реакций  $\pm 5-7\%$ .

Реакцию дибромбензолов с метилатом натрия проводили при соотношении реагентов 1:10, что позволило не учитывать протекание последовательной реакции превращения броманизолов в бромфенолы. Скорости реакций дибромбензолов и п-бромфенилметилсульфонов рассчитывали по уравнению второго порядка:

$$K = \frac{\alpha}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

где  $a, b, x$  – концентрации алкоголята натрия, бромпроизводного и бром-иона в моль/л,  $t$  – время реакции в сек.,  $\alpha$  – коэффициент, учитывающий объемное расширение спирта при нагревании до температуры реакции <sup>29</sup>.

При измерении скорости реакции п-бромфенилметилсульфона с амилатом натрия наблюдалось падение константы скорости реакции, рассчитанной по этому уравнению, от продолжительности реакции. Величину константы определяли экстраполяцией к нулю времени.

Скорости реакций бромбензола с метилатом натрия рассчитывали следующим образом. По методу, предложенному Уайдквистом <sup>30</sup> с учетом константы скорости расщепления анизола в фенол <sup>9</sup>, определили скорость отщепления ароматически связанного брома, а затем, зная по данным ГЖХ соотношение выходов образовавшегося бензола и непрореагировавшего бромбензола, вычислили константу скорости замещения брома метоксигруппой <sup>31</sup>. Константа скорости реакции бромбензола, рассчитанная по уравнению второго порядка, уменьшалась с увеличением продолжительности реакции, поэтому ее значение



находили экстраполяцией к нулю времени. Затем расчет константы скорости замещения брома этоксигруппой вычисляли по уравнению для параллельных реакций <sup>31</sup>, как и в случае реакции с метилатом натрия.

Концентрации реагирующих веществ (а и в) составили при реакциях бромбензола 1.8 и 0.5, дибромбензолов 1.0 и 0.1, п-бромфенилметилсульфона 0.4 и 0.05.

Результаты кинетических измерений представлены в табл.2 и 5.

При корреляции по уравнению Гаммета применяли следующие значения  $\sigma^-$ -констант заместителей: м-Br 0.39, п-Br 0.23, п-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 1.05, п-NO<sub>2</sub> 1.27.

## ВЫВОДЫ

1. Реакции бромбензола, о-, м-, п-дибромбензолов с алко-голями протекают как параллельно-последовательные. Вначале происходит замещение брома алкоксигруппой и восстановление бромпроизводного, затем из алкоксипроизводного получается фенол. Измерены скорости реакций замещения брома алкоксигруппой с учетом протекания параллельной и последовательной реакций.

2. Между константами скоростей замещения брома метокси-группой в мета- и пара-замещенных бромбензолах и  $\sigma^-$ -константами заместителей имеется корреляционная зависимость по уравнению Гаммета.

3. Относительная подвижность брома и хлора в ароматических соединениях при реакциях с метилатом натрия зависит от

акцепторности заместителя, находящегося в ядре. Между

$\lg \frac{K_{ArBr}}{K_{ArCl}}$  и  $\sigma^-$  — константами этих заместителей име-

ется линейная зависимость.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J.F.Bunnett, R.E.Zahler, Chem.Revs., 49, 251 (1951).
2. Дж.Ф.Баннет, в книге "Теоритическая органическая химия", ИЛ, 184 (1963).
3. С.М.Шейн, Л.А.Козорез, Реакц.способн.орг.соед., 3, №4, 45 (1966).
4. F.Blau, Monatsch.Chem., 7, 620 (1886).
5. Герм.пат. 23640; Frdl., 12, 155 (1914-1916).
6. P.Balbino, Gaz.chim.Ital., 11, 396 (1881).
7. R.L.Burwell jr., Chem.Revs., 54, 661 (1951).
8. С.М.Шейн, А.В.Евстифеев, Известия СО АН СССР, сер.хим., №4, 118 (1967).
9. В.А.Игнатов, С.М.Шейн, ЖОрХ, 1, 1951 (1965).
10. С.М.Шейн, В.А.Игнатов, ЖОХ, 32, 3220 (1962); 33, 2667, (1963).
11. С.М.Шейн, Л.А.Козорез, В.А.Игнатов, Реакц.способн.орг.соед., 2, №3, 152 (1965).
12. J.F.Bunnett, A.Lewitt, J.Am.Chem.Soc., 70, 2778 (1948).
13. С.М.Шейн, В.А.Игнатов, ЖОрХ, 2, 1070 (1966).
14. G.P.Briner, J.Miller, M.Liveris, P.G.Jutz, J.Chim.Soc., 1954, 1265.
15. С.М.Шейн, А.В.Евстифеев, ЖОрХ, 4, 653 (1968).
16. С.М.Шейн, А.В.Евстифеев, ЖОрХ (сообщение XXXIV).
17. S.Carra, P.Beltrame, Gaz.chim.Ital., 89, 2027 (1959).
18. С.М.Шейн, В.В.Литвак, А.Д.Хмелинская, ЖОрХ 6, 4, 648 (1968).

19. A.L.Beckwith, J.Miller, G.D.Leang, J.Chem.Soc., 1952, 3550, 3552.
20. A.Bolto, J.Miller, V.A.Williams, J.Chem.Soc., 1955, 2926.
21. P.Beltrame, M.Simonetta, Gaz.chim.Ital., 92, 351, (1962).
22. E.J.van der Kam, Rec.trav.chim., 45, 564 (1926).
23. A. Ricci, P.E.Todesco, Gaz.chim.Ital., 95, 10 (1965).
24. Г.Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, МИР, 94 (1965).
25. И.Хейльброн. Г.П.Бэнбери, Словрь органических соединений, ИЛ, I, 680 (1949).
26. R.Todd, R.L.Shriner, J.Am.Chem.Soc., 56, 1382 (1934).
27. Р.П.Ластовский, Ю.И.Вайнштейн, Технический анализ в производстве. промежуточных продуктов и красителей, ГХИ, 225, 402 (1958).
28. Н.Н.Ворожцов мл., С.М.Шейн, Укр.хим.ж., 24, 208 (1958).
29. Справочник химика, I, 555 (1962),
30. С.М.Шейн. В.А.Игнатов, ЖОХ, 32, 3223 (1962).
31. А.Б.Раковский, Химическая кинетика и катализ, ГНТИ, 21 (1931).

## Nucleophilic Substitution in the Aromatic Series.

XXXV. Kinetics of the Reactions of Bromobenzene o-, m-, p-Dibromobenzenes and p-Bromomethylsulphonylbenzenes with Sodium Alkoxides in the Medium of the Corresponding Anhydrous Alcohols.

S.M.Shein, A.V.Evstifejev, V.F.Starichenko.

Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences USSR,  
Siberian Division, Novosibirsk.

Received June 7, 1968.

Reactions of bromobenzene, o-, m-, p-dibromobenzenes with sodium alkoxides results in the formation of alkoxy derivatives and their subsequent into phenols. The reduction of bromobenzene to benzene (Scheme and table 1) also takes place. The reaction rates of the displacement of bromine by alkoxide group were measured taking into account the parallel and consecutive reactions (table 2).

There is a correlation between the rate constants of displacement of bromine by methoxide group in m-, p-substituted bromobenzenes and  $\sigma^-$ -constants of substituents according to the Hammett equation (fig.1 and table 4). The relative reactivities of bromine and chlorine in aromatic compounds in reactions with sodium methoxide were compared. Relative reactivities of bromine and chlorine depend upon electron attractive capacity of substituent in the nucleus (table 5). The dependence obtained  $50^\circ$  is described by the following equation  $\lg \frac{K_{ArBr}}{K_{ArCl}} = 0,8 - 0,5 \sigma^-$

# К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

И.Л.Багал

Ленинградский Технологический институт им.Ленсовета

Поступило 7 июня 1968 г.

Формальное сходство между реакционным переходным и электронным возбужденным состояниями позволяет в некоторых случаях установить зависимость между спектральными сдвигами и реакционными константами заместителей. Подробный разбор работ, посвященных этой теме, приведен в опубликованных обзорах /1,2,3/. Однако Н.Г.Бах-ниев /4,6/ считает, что подобные корреляции могут иметь место лишь в том случае, если во всей изучаемой спектральной серии сохраняется однородный характер электронных переходов и величина энергии сольватации в основном и возбужденном состояниях будет изменяться симбатно энергии электронного перехода изолированной молекулы. Учитывая последнее обстоятельство, А.В.Филь-кенштейн предложил использовать для корреляций с реакционными константами величину сольватохромного эффекта /5/. Из указанных работ вытекает, что корреляции между спектральными сдвигами и реакционными константами заместителей, полученные различными авторами, носят частный характер. Тем не менее, нам представляется, что использование подобных корреляций может быть полезным для установления структуры соединений, специфического взаимодействия с растворителем и решения ряда других вопросов. Следует отметить, что особый интерес для нас представляют дизамещенные бензола с разноименными заместителями в пара-положении друг к другу, так как эти соединения являются простыми моделями синтетических красителей, где электроноакцепторный заместитель является хромофором, а



электронодонорный – ауксохромом. С этой точки зрения изучение электронных спектров таких замещенных бензола позволит ближе подойти к проблеме количественной оценки цветности органических красителей.

А.Б.Томчин и Л.С.Эфрос /3/ установили, что имеет место корреляция между нуклеофильными реакционными константами  $\sigma^-$  и волновыми числами ( $\bar{\nu}$  см<sup>-1</sup>), соответствующими положению К-полос в электронных спектрах ди-замещенных бензола с разноименными пара-заместителями, когда электронодонорные заместители оставались постоянными. Указанная корреляция была выполнена с использованием спектральных данных для растворов производных бензола в неполярной среде, где между растворителем и растворенным веществом действуют лишь дисперсионные силы.

Таблица I. Числовые значения для свободного члена ( $\bar{\nu}_0$  см<sup>-1</sup>·10<sup>-4</sup>), коэффициента чувствительности  $P$  (см<sup>-1</sup>·10<sup>-4</sup>) и коэффициента корреляции  $r$ ;  $n$  – число переменных заместителей.

№	Постоянные заместители	$\bar{\nu}_0$	$P$	$r$	$n$
1	H	—	—	—	7
2	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.67	0.56	0.994	5
3	CN	4.50	0.51	0.996	5
4	COCH <sub>3</sub>	4.24	0.57	0.986	5
5	NO <sub>2</sub>	3.95	0.63	0.987	6

Вполне очевидно, что подобного рода корреляции должны иметь место и в том случае, когда в качестве постоянных заместителей используются электроноакцепторные, а в качестве переменных – электронодонорные. Нами была установлена такая корреляция между значениями  $\bar{\nu}$  и постоянными заместителей  $\sigma^+$  для растворов в гептане пара-

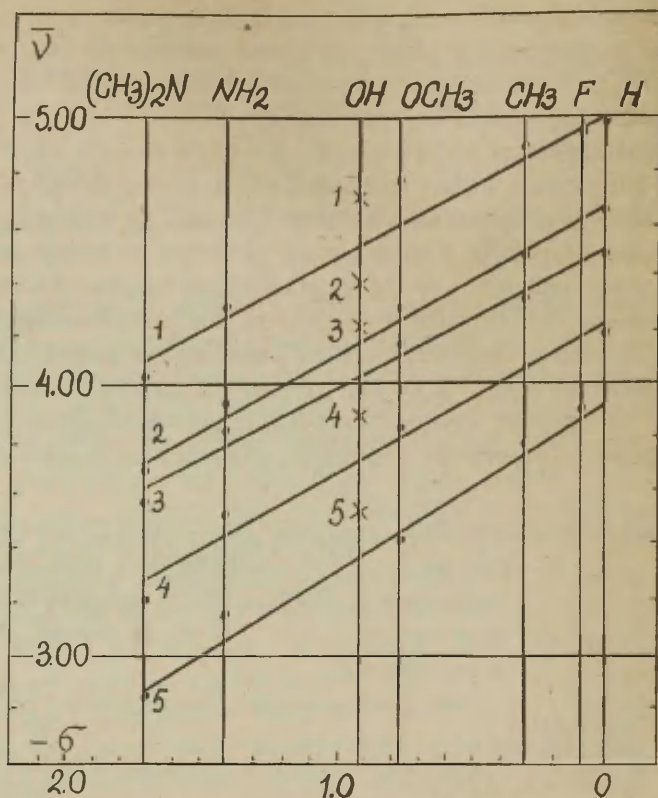


Рис. I. Графическая зависимость между значениями  $\bar{\nu}$  и  $\sigma^+$ . Цифры на графике соответствуют номерам спектральных серий табл. I. Значок X — соответствует  $\bar{\nu}$  для оксипроизводных.

замещенных бензола (за исключением серии для незамещенного бензола). Спектральные данные были заимствованы из литературы /9/, а вычисленные числовые значения для корреляционных уравнений приведены в табл. I.

На рис. I представлена графическая зависимость между волновыми числами и константами заместителей.

Следует отметить, что выбор реакционных параметров Брауна и Окамото обусловлен тем, что индукционный эффект, как показано в настоящее время /7/, также оказывает некоторое влияние на величину электронных переходов. Разделение влияния заместителя по характеру воздействия на электронный спектр вещества на индукционное и эффект сопряжения с помощью корреляционного анализа затруднительно, несмотря на подобную попытку Лима /8/.

Нам представляется также важным и интересным изучение вопроса о том, сохраняются ли установленные корреляции в сильно полярной среде. Для этой цели были использованы данные Дауба и Ванденбелта /10/, полученные ими для водных растворов и дополненные нами. Оказалось, что для водных растворов дизамещенных бензола с различными заместителями в пара-положении друг к другу также имеет место корреляция между волновыми числами и постоянными заместителей <sup>x)</sup>. Графическая зависимость между этими величинами изображена на рис. 2. Числовые значения коэффициентов корреляционных уравнений приведены в табл. 2.

---

х) Значение для фенолятной группы было получено с помощью формулы, предложенной В.Пальмом и А.Туулметсом /II/. Для расчета с ее помощью были использованы табличные данные /15/. Значение  $\bar{b}_0$  было вычислено по формуле

$$\bar{b}_0 = \bar{b}_i + \bar{b}_R = -0.16 - 0.60 = -0.76.$$

Таблица 2. Числовые значения для  $\bar{\nu}_0$  ( $\text{см}^{-1} \cdot 10^{-4}$ ),  $\rho$  ( $\text{см}^{-1} \cdot 10^{-4}$ ) и  $r$ ;  $n$  - число переменных заместителей.

Л е в о е   к р ы л о					П р а в о е   к р ы л о				
Постоянные заместители	$\bar{\nu}_0$	$\rho$	$r$	$n$	Постоянные заместители	$\bar{\nu}_0$	$\rho$	$r$	$n$
1.    H	4.96	0.48	0.988	6	6.    H	4.95	-0.91	0.989	5
2.   COOH	4.82	0.53	0.995	5	7.   CH <sub>3</sub>	4.86	-1.05	0.996	4
3.   COCH <sub>3</sub>	4.10	0.65	0.998	5	8.   OH	4.74	-1.19	0.988	5
4.   N <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	3.83	0.72	0.997	7	9.   NH <sub>2</sub>	4.44	-1.88	0.994	5
5.   NO <sub>2</sub>	3.74	0.80	0.997	6	10. N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	

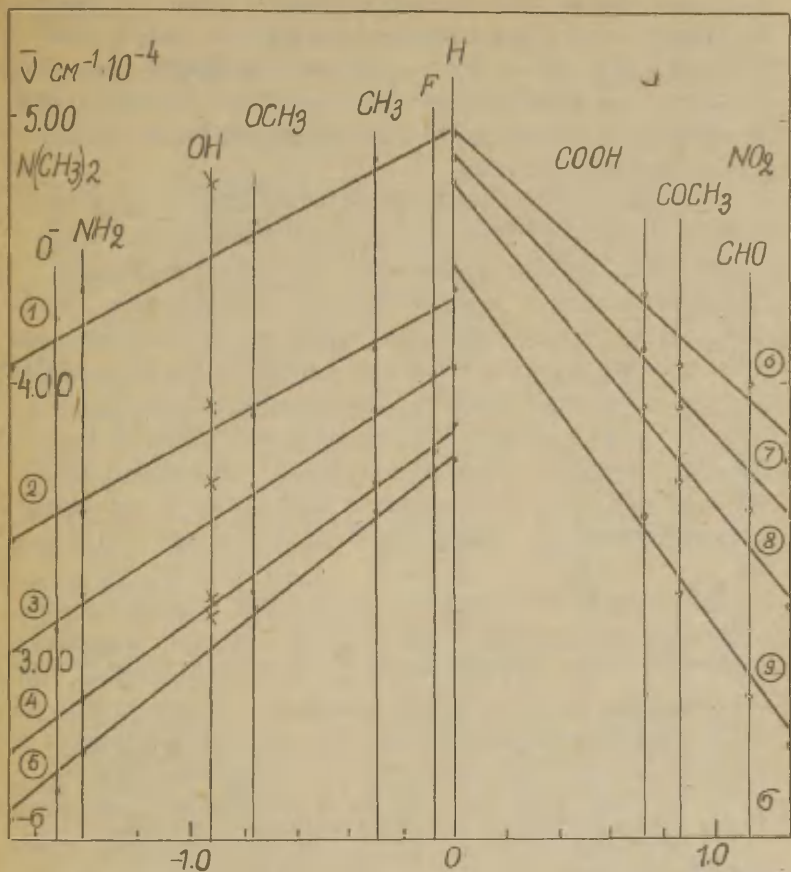


Рис.2. Графическая зависимость значений  $\bar{V}$  от постоянных заместителя  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$  для водных растворов. Цифры на графике соответствуют номерам спектральных серий в табл.2.

X - соответствует  $\bar{V}$  для оксипроизводных.



Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер зависимости между волновыми числами и константами заместителей, полученной для неполярной среды, сохраняется и в случае полярного растворителя, хотя качество корреляций спектральных серий с электроноакцепторными заместителями ухудшается.

Как видно из рис.2 и табл.2, полученные корреляции делятся на два участка с характерным максимумом, отвечающим незамещенному соединению, при этом коэффициент чувствительности  $\rho$  меняет знак на обратный. Это происходит потому, что вес полярной структуры у незамещенного соединения минимален и введение заместителя в бензольное кольцо, а тем более двух противоположных заместителей в пара-положении друг к другу повышает вес полярной структуры, что понижает значение энергии, необходимой для перевода молекулы в возбужденное состояние. Перемена знака коэффициента  $\rho$  свидетельствует о перемене знака диполя.

При сравнении корреляций, полученных в среде гептана, с таковыми, полученными в водной среде, следует отметить большее значение коэффициента  $\rho$  в последнем случае. Это объясняется тем, что частицы полярного растворителя оказывают сильное стабилизирующее влияние на более полярное возбужденное состояние, вызывая батохромный сдвиг.

На примере нитропроизводных с переменными электронодонорными заместителями отчетливо видна зависимость коэффициента чувствительности  $\rho$  от полярности среды. В табл.3 приведены значения  $\bar{\nu}_0$ ,  $\rho$  и  $r$  для нитропроизводных, спектры которых снимались в растворителях различной полярности. (Спектральные характеристики заимствованы из работы /12/). В этой же таблице помещены параметры  $E_T$  Димрота, характеризующие полярность среды /13/. Как видно из таблицы, изменение коэффициента  $\rho$  линейно зависит от параметра  $E_T$ .

В работе А.Б.Томчина и Л.С.Эфроса все галоиды в пара-положении к постоянному заместителю были отнесены

к группе электроноакцепторных переменных заместителей. Сейчас это представляется ошибочным, так как главную роль при рассмотрении электронных спектров играет эффект сопряжения, где эти атомы играют роль доноров электронов. Лишь один фтор удовлетворяет установленной

Таблица 3. Значения коэффициента чувствительности  $\rho$ , свободного члена  $\bar{\nu}_0$ , коэффициента корреляции  $r$  для серии нитропроизводных и параметра растворителя  $E_T$ .

Растворитель	$\rho \cdot 10^{-4}$ см <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_0 \cdot 10^{-4}$ см <sup>-1</sup>	$r$	$E_T$ ккал/моль
Вода	0.804	3.737	0.997	63I
Пропанол-2	0.787	3.882	0.999	55.5
Метанол	0.776	3.864	0.998	48.6
Диоксан	0.729	3.852	0.997	36.0
Циклогексан	0.653	3.979	0.994	-
Гептан	0.632	3.955	0.987	-

линейной зависимости. В остальных случаях, как это видно из таблицы 4, имеет место значительный bathochromный сдвиг, увеличивающийся от хлора к йоду. Весьма вероятно, что для выполнения корреляций между спектральными характеристиками и константами реакционной способности заместителей необходимо дополнительное условие: атомы, входящие в состав заместителя и непосредственно связанные с бензольным кольцом, должны принадлежать одному периоду системы элементов. Можно предположить, что появление новой электронной оболочки, несущей электроны, равносильно удлинению цепи сопряжений  $\pi$ -системы. С другой стороны наличие электронной системы, обладающей вакантными орбиталями, приводит к гипсохромному сдвигу. Величины bathochromных и гипсохромных сдвигов,

приведенные в табл.4, подтверждают наше предположение. В этой таблице приведены значения батохромных и гипсохромных сдвигов, вычисленных как разность между значениями волновых чисел, которые должны были бы иметь место в соответствии с установленной корреляцией и истинными значениями волновых чисел.

Таблица 4. Величины батохромных и гипсохромных сдвигов, вызываемых различными заместителями.

Батохромный сдвиг				Гипсохромный сдвиг			
X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub>				X-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			
X	$\frac{\bar{\nu}-I}{\text{см}^{-1}}$ $10^4$	$\Delta \bar{\nu}-I$ $\text{см}^{-1}$ $10^4$	$\Delta \lambda$ ммк	X	$\frac{\bar{\nu}-I}{\text{см}^{-1}}$ $10^4$	$\Delta \bar{\nu}-I$ $\text{см}^{-1}$ $10^4$	$\Delta \lambda$ ммк
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.39	0.44	34	SO <sub>3</sub> H	4.76	-0.33	-16
Cl	3.74	0.28	19	SO <sub>2</sub> F	4.60	-	-
Br	3.69	0.35	23	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4.61	-0.37	-19
J	3.48	0.54	40	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.64	-0.59	-32
SH	3.28	-	-	SO <sub>2</sub> Cl	4.25	-	-
SCN <sub>2</sub>	3.07	0.50	46	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	4.51	0.95	-59

Спектральные данные взяты из работ /9/ и /14/.

Как видно из рис.1 и 2, все соединения, содержащие оксигруппу в качестве переменного заместителя отклоняются от корреляций, показывая гипсохромное смещение. В этом случае следует пользоваться специальной спектральной константой, равной для водных растворов 0.73, а для неполярных 0.61. Различие между этими величинами, очевидно, вызвано наличием специфического взаимодействия между оксигруппой и полярным растворителем. Аналогичное отклонение имеет место в случае соединений с нитрильной группой. Специальная спектральная константа для нитрильной группы равна 0.55 и не зависит от ха-

рактора растворителя.

## ВЫВОДЫ

1. Между волновыми числами, соответствующими спектральным сдвигам К-полос п-дизамещенных бензола с различными заместителями, и полярными константами последних имеется корреляционная зависимость.

2. Установленная зависимость имеет место лишь в том случае, когда атомы, входящие в состав заместителя и непосредственно связанные с бензольным кольцом, принадлежат одному периоду системы элементов.

3. Чувствительность спектральных сдвигов к эффекту заместителя для изучаемых соединений возрастает с увеличением полярности растворителя.

Автор выражает признательность Б.А.Порай-Кошицу и Л.С.Эфросу за ценную помощь при написании статьи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд.Ростовского Университета, 1966 г.
2. Ч.Н.Р. Рао, Электронные спектры в химии, Изд. "Мир", М.1964.
3. А.Б.Томчин, Л.С.Эфрос, Реакционная способность органических соединений, т.1, № 2, 59 /1964/.
4. Н.Г.Бахшиев, Г.В.Сайдов, ДАН СССР, 168, № 1, 120 /1966/.
5. А.В.Финкельштейн, Реакционная способность органических соединений 3, № 1 (7), 29 (1966);  
А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Е.Ю.Беляев, ДАН СССР т.175, № 3, 651 /1967/.

- А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная, В.П.Кумарев, *ЖФХ* XII № 3, 666 /1967/;
- А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, В.П.Кумарев, *ЖФХ* XI № 8, 2079 /1967/;
- А.В.Финкельштейн, Е.Ю.Беляев, З.М.Кузьмина, *ЖФХ* XI № 8 1950 /1967/;
- А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Е.Ю.Беляев, С.В.Лукьянчук, *ЖФХ*, XII, 1967, № 9, 2343.
6. Г.В.Сайдов, Н.Г.Бахшиев, ДАН СССР, 175, № 5, 1090 /1967/.
7. C.A.Coulson, Proc.Phys. Soc. A 65, 933 (1952).
8. Lim E.S. Spectrochim. Acta 19, N 12, 1967 (1963).
9. П.П.Шорыгин, *ЖФХ*, 32, 1477 /1959/;  
В.Н.Васильева, В.П.Базов, М.А.Гейдрих, *ЖФХ*, 33, 1516 /1959/; П.П.Шорыгин, *ЖФХ*, 32, 1477 /1959/; П.П.Шорыгин *ЖФХ*, 34, 335 /1960/.
10. L.Daub, J.Vandenbelt, J. Am. Chem. Soc., 69, 2814 (1947).
11. Корреляционные уравнения в органической химии, т.2, 136 /1963/, г.Тарту
12. F.W.Grandale, J.Olguin, J.Organ. Chem., 29, N 7, 2088 (1964).
13. Richard Chr., Ang. Chem., 77, N 1, 30 (1965).
14. Ю.Н.Наумов, В.А.Измаильский, *ЖФХ* XII, № 9, 2347 /1967/.
15. Справочник химика т.Ш, Изд. "Химия" М.Л., 1964.



## Summary

### Concerning the Substituent Effects on Benzene Derivatives Electronic Spectra.

I.L.Bagal

Leningrad Lensoviet Technological Institute

Received June 7, 1968.

A formal similarity taking place between the reaction transition state and that of electron exaltation allows to assume a correlation between spectral characteristics and reaction parameters of substituents. Correlations of this kind were discussed in some reviews /1-3/.

For a number of benzene derivatives, having substituents of opposite polarity in para-position to one another, we stated presence of correlation between the wave numbers, corresponding to maximal absorbances of K-bands and reaction parameters  $\sigma^-$  for spectral series with various electron-withdrawing substituents and  $\sigma^+$  - for series with electron-releasing ones.

Fig.1 shows a graphical dependence of these values in heptane solutions.

In table 1 numerical values of coefficients of correlation equations are collected.

An analogous dependence was found for aqueous

solutions as well (fig.2; table 2). The character of this dependence remains constant both for heptane and aqueous solutions.

Existence of such correlations between spectral characteristics on one hand and reaction parameters on the other hand allows to conclude that for all of the compounds under consideration an uniform character of the electron transitions is being kept and solvation energy both for base and excited states is changing parallel to the value of electron transition. It can be seen on the examples of nitro-compounds with varying electron-releasing substituent that sensitivity of a compound to the effect of substitution is increasing as medium polarity becomes greater.

We believe, however, an additional requirement is to be fulfilled for this correlation to exist namely: the atoms of substituent groups which are immediately attached to benzene ring, must belong to the same period of the Periodic System. Otherwise, if atom possesses completed electron shell, a bathochromic shift is observed; if there is electron deficiency - a hypsochromic shift can be observed. The examples are given in Table 4.

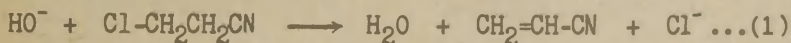
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $\beta$ -ХЛОР-  
ПРОПИОНИТРИЛА С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Г.И.Денис, С.И.Ионайтис, П.Ф.Буцкус  
Вильнюсский государственный университет  
Вильнюсский государственный пед. институт

Поступило 25 марта 1968 г.

В настоящей работе меркуриметрическим титрованием  $\text{Cl}^-$  ионов [1] изучена кинетика взаимодействия  $\beta$ -хлорпропионитрила (I) с рядом нуклеофильных реагентов ( $\text{HO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) в водном растворе.

При взаимодействии I с водным раствором  $\text{NaOH}$  быстро протекает бимолекулярная реакция отщепления:



Реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов. Константа скорости  $K_2$  при температурах  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $14^\circ$ ,  $17,8^\circ$ ,  $25^\circ\text{C}$  равна соответственно 0,155; 0,455; 0,671; 0,978; 1,90 л/моль.сек. Энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса,  $E_A = 16,3$  ккал/моль. Методом газо-жидкостной хроматографии показано, что в реакционной смеси не появляется заметное количество  $\beta$ -оксипропионитрила, т.е., не имеет места замещение хлора гидроксилом по механизму  $S_N2$ .

В нейтральном и слабокислом водном растворе I сравнительно устойчив. Только при температуре порядка  $100^\circ\text{C}$  становится заметным его сольволиз ( $K_1^{100} = 1,7 \cdot 10^{-6}$  л/сек).

Высокая скорость превращения I в акрилонитрил в щелочной среде показывает, что цианэтилирование при помощи I в присутствии сильных оснований идет через образование акрилонитрила. Поэтому, как мы уже отмечали в предварительном сообщении [2], в этих условиях не имеет смысла применение I как агента цианэтилирования.

Кинетики второго порядка придерживается реакция I с ацетат-ионами ( $K_2^{111,5} = 2,6 \cdot 10^{-3}$  л/моль.сек). Реакции I

с остальными изученными нуклеофильными реагентами не имеют определенного порядка. Кинетика образования  $\text{Cl}^-$  ионов в этих реакциях приведена на рис.

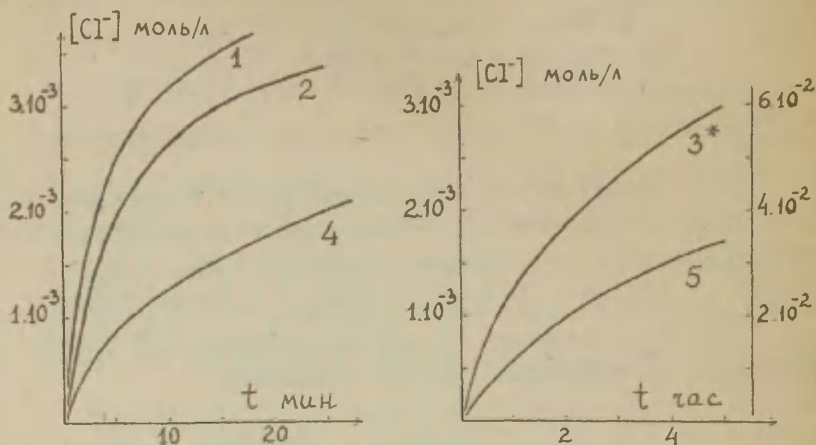
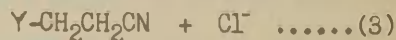
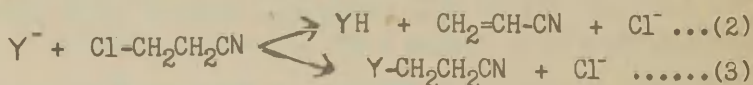


Рис. Кинетика расщепления  $\beta$ -хлорпропионитрила (I) в водной среде под действием нуклеофильных реагентов (номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице).

\*  $[\text{Cl}^-]$  отсчитывается по правой шкале

При взаимодействии I в водном растворе с нуклеофильными реагентами, отличными от  $\text{OH}^-$ , из-за основной диссоциации нуклеофильного реагента в растворе появятся  $\text{OH}^-$  ионы и будет протекать реакция (1). Возможны также реакции E2 и  $\text{S}_{\text{N}}2$  с участием самого нуклеофильного реагента:



Экспериментальные кривые, приведенные на рис., являются результатом всех трех возможных реакций (1)+(2)+(3). Графическим дифференцированием этих кривых были определены скорости расщепления I при глубине расщепления, равном 10, 25 и 50%. Были рассчитаны также концентрации  $\text{OH}^-$  ионов и скорости реакций (1) в те же моменты времени (см. таблицу).

Данные таблицы показывают, что расщепление I в водном растворе в присутствии диэтиламина, триэтиламина и фенолята

Т а б л и ц а

№ опы- та	Реагенты	Нач. конц. ( $\cdot 10^3$ моль/л)	Темп. реак- ции (°C)	Скорость образования $\text{Cl}^-$ ионов ( $\cdot 10^6$ моль/л.сек) при глубине реакции 10%, 25% и 50%	
				экспериментальная	по реакции(1)
1	I ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> NH	0,503 0,520	25,0	- 9,3 3,5	- 8,1 3,0
2	I ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) <sub>3</sub> N	0,504 0,505	25,0	- 5,7 2,0	- 5,6 1,9
3	I $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	101 200	99,8	8,0 3,8 2,0	2,1 0,65 0,19
4	I $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ NaOH	0,505 0,500 0,500	25,0	2,7 1,2 0,35	3,2 1,4 0,38
5	I $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ aOH	0,515 55,0 0,502	24,9	0,135 0,068 -	0,060 0,041 -
6	I $\text{CH}_3\text{COOH}$ NaOH	44,3 635 50,0	111,5	4,7 3,3 1,4	0,32 0,22 0,10

натрия протекает практически только по реакции (1). В растворе фенолята, содержащем избыток фенола, подавляющего гидролиз  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  ионов (опыт 5), повидимому, протекает как реакция (1), так и реакции (2)+(3) со сравнимыми скоростями. Только при взаимодействии I с анилином (опыт 3) и ацетат-ионами в подкисленном уксусной кислотой растворе (опыт 6) скорость реакций (2)+(3) превышает скорость реакции (1), т.е., I атакуют в основном молекулы анилина и ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , а не ионы  $\text{OH}^-$ .

## Л и т е р а т у р а

1. И.Кольтгофф, В.Стернер, Объемный анализ, т.2., М. (1952).
2. Г.И.Денис, С.И.Ионайтис, П.Ф.Буцкус, ЖОХ, 34, 2477 (1964).



THE KINETICS OF INTERACTION BETWEEN  
 $\beta$ -CHLOROPROPIONITRILE AND NUCLEOPHILIC REAGENTS

G. Dienys, S. Jonaitis, P. Buckus

Vilnius State University  
Vilnius State Ped. Institute

Received March 25, 1968.

S U M M A R Y

When the water solutions of  $\beta$ -chloropropionitrile (I) and NaOH are mixed together, a rapid second order elimination reaction (1) takes place. The rate constants at  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $14^\circ$ ,  $17.8^\circ$  and  $25^\circ\text{C}$  are 0.155, 0.455, 0.671, 0.978 and 1.90 l/mol.sec, respectively. The activation energy  $E_A = 16.3$  Cal/mol. No  $S_N2$  substitution at  $\beta$ -carbon atom of I can be detected.

Interaction of other nucleophilic reagents with I in water solution is complicated by the basic dissociation of nucleophiles, leading to the formation of hydroxyl ions. Therefore three reactions (1), (2) and (3) become possible. It is shown in this communication, that when  $Y = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ , the reaction (1) is the dominating one. When  $Y = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  and  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (in the presence of 10-fold excess of acetic acid), the formation of  $\text{Cl}^-$  ions is mainly due to the reactions (2)+(3).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ 2-БУТАНОНА

Л.Э.И.Эррелине, Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна  
Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа  
г.Тарту, Эст.ССР

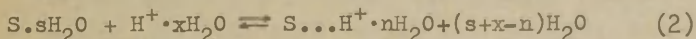
Поступило 9 апреля 1968 г.

Основность ряда алифатических кетонов в водных растворах серной кислоты исследовалась в работах<sup>1,2</sup>. Согласно данным этих работ алифатические кетоны ионизованы на 50% в растворах, содержащих около 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по весу. Авторы работы<sup>1</sup> предполагают, что протонизация алифатических кетонов в этих условиях описывается классической схемой Бренстеда<sup>3</sup>

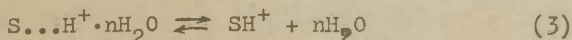


Кроме того, Кемпелл и Эдуард<sup>1</sup> допускают, что положение равновесия (I) определяется функцией кислотности Гамметта  $\text{H}_0^{4,5}$ .

В работах<sup>2,6+12</sup> протонизация алифатических кетонов рассматривается с другой точки зрения, согласно которой в водных растворах серной кислоты кетоны образуют продукт присоединения с гидратированными протонами:



Равновесие (2) сдвинуто вправо уже в 10-15%-ом растворе серной кислоты<sup>8,9,11</sup>. Согласно этой точке зрения<sup>2,6+11</sup> наблюдаемые в крепких растворах серной кислоты значительные изменения в ультрафиолетовых спектрах поглощения кетонов отражают не равновесие (I), а процесс дегидратации частиц  $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}$  (2) обусловленный резким падением активности воды в этих условиях:



Кондуктометрическим методом исследовалось положение равновесия (2) в случае 2-бутанона<sup>I1</sup>. В водных растворах серной кислоты соответствующая константа равновесия при 20°C<sup>I1</sup>:

$$K_{\beta S} = \frac{[S \cdot sH_2O] n_0}{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]} = 3,8 \quad (pK_{\beta S} = -0,58 \pm 0,20) \quad (4)$$

Основность 2-бутанона исследовалась и в работе<sup>I2</sup>, где для 2-бутанона получено значение  $pK = -0,14$  в системе  $H_2O-HCl$  при 25°C. Это значение  $pK$  характеризует равновесие (2)<sup>I2</sup>. Однако к индикаторной методике, использованной в работе<sup>I2</sup>, следует относиться с осторожностью, так как не исключено, что наблюдаемые там эффекты вызваны не комплексобразованием (2), а изменением коэффициента активности индикатора  $f_B$  под влиянием прибавленного основания  $S$ .<sup>I3</sup>

В настоящей работе сообщаются результаты исследования основности 2-бутанона в водной серной кислоте по его ультрафиолетовым спектрам поглощения.

## Э к с п е р и м е н т а л ь н а я   ч а с т ь

2-Бутанон "ч." обрабатывался с  $NaJ$  по методике Лохта<sup>I4</sup>, после чего подвергался ректификации. Собиралась фракция, кипящая при  $79,3 \pm 0,1^0$  (760 мм ртутн). Полученный препарат 2-бутанона имел  $d_{40}^{20} = 0,8048$  и  $n_D^{20} = 1,3790$ .

Для приготовления растворов применялись дистиллированная вода и серная кислота марки "х.ч.". Концентрации серной кислоты устанавливались по буре методом весового титрования.

Ультрафиолетовые спектры поглощения 2-бутанона в водных растворах серной кислоты измерялись на спектрофотометре СФ-4 при темп.  $25,0 \pm 0,1^0C$  (толщина слоя раствора 1 см). Все растворы 2-бутанона готовились весо-

вым методом непосредственно перед измерениями. Концентрации 2-бутанона были в пределах  $(2+4) \cdot 10^{-2}$  м. На рис. I приведены спектры поглощения 2-бутанона в некоторых растворах серной кислоты.

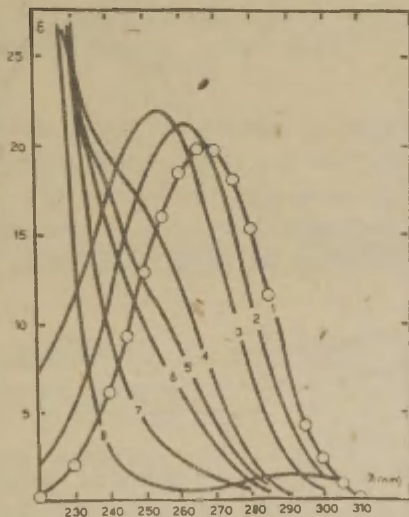


Рис. I. Ультрафиолетовые спектры поглощения 2-бутанона в водных растворах серной кислоты при  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

1 - вода	5 - 79,3% $\text{H}_2\text{SO}_4$
2 - 47,0% $\text{H}_2\text{SO}_4$	6 - 81,3% $\text{H}_2\text{SO}_4$
3 - 63,8% $\text{H}_2\text{SO}_4$	7 - 86,0% $\text{H}_2\text{SO}_4$
4 - 76,5% $\text{H}_2\text{SO}_4$	8 - 96,5% $\text{H}_2\text{SO}_4$

## Обсуждение результатов

По аналогии с другими алифатическими кетонами<sup>9,11</sup> можно допустить, что 2-бутанон

- образует в водных растворах, содержащих до 14%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , комплексы с гидротированными протонами согласно (2) (см. также работу Уэллса<sup>12</sup>);

- существует в 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в виде протонизованной формы  $\text{SH}^+$ .

Тогда исчезновение максимума поглощения карбонильной группы при 250-260 нм, наблюдаемое в области 70-96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , связано со смещением равновесия (3) вправо. Отношение I характеризующее положение равновесия (3) в рассматриваемом растворе кислоты, может быть вычислено по уравнению

$$I = \frac{[\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}]}{[\text{SH}^+]} = \frac{\epsilon_x - \epsilon_{\text{SH}^+}}{\epsilon_{\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}} - \epsilon_x} \quad (5)$$

где  $\epsilon_{\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}}$ ,  $\epsilon_{\text{SH}^+}$  и  $\epsilon_x$  молярные коэффициенты поглощения комплексов  $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}$ , протонизованной формы  $\text{SH}^+$  и их смеси соответственно (все при одной и той же длине волны  $\lambda$ ). Численные значения указанных молярных коэффициентов поглощения, входящих в (5), определялись по зависимости  $\epsilon_\lambda$  от  $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ . Такие зависи-

мости строились (см. рис. 2) при  $\lambda = 250$  нм и  $\lambda = 260$  нм (примерно соответствующих максимуму поглощения комплексов  $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}$  непосредственно до существенного смещения равновесия (3) вправо). При вычислении отношения I использовались следующие численные значения: при 250 нм  $\epsilon_{\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}} = 21,8$ ,  $\epsilon_{\text{SH}^+} = 1,0$  и при 260 нм

$\epsilon_{\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}} = 21,4$ ,  $\epsilon_{\text{SH}^+} = 0,7$ . Путем сопоставления



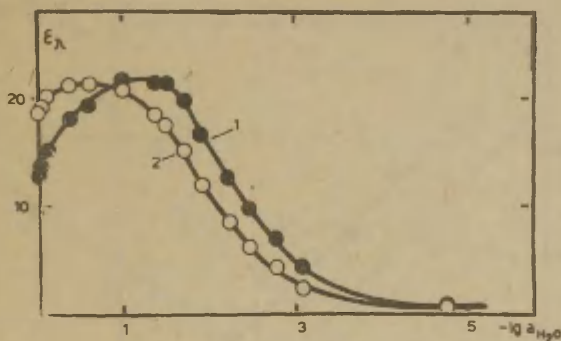


Рис.2. Зависимость  $\epsilon_{\lambda}$  2-бутанона от  $\lg a_{H_2O}^{15}$  в системе вода-серная кислота: 1 -  $\lambda^2 = 250$  мм, 2 -  $\lambda = 260$  нм.

соответствующих значений  $\lg I$  (5) и  $\lg a_{H_2O}^{15}$  (см. табл. I) определялось число уходящих молекул воды ( $n$ ) в равновесии (3) и численное значение константы дегидратации:

$$K_{n(n)} = \frac{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]}{[SH^+] \cdot a_{H_2O}^n} \quad (6)$$

Из рис.3 видно, что между  $\lg I$  и  $\lg a_{H_2O}$  в первом приближении существует линейная зависимость с наклоном  $n = 1.00$ . Следовательно, в равновесии (3)  $n = 1$ . Отклонение двух точек от соответствующих прямых с  $n = 1$  можно объяснить небольшим влиянием равновесия типа (3) с  $n \gg 2$  в соответствующих растворах серной кислоты. Несовпадение зависимостей  $\epsilon_{\lambda}$  от  $\lg a_{H_2O}$  (а также

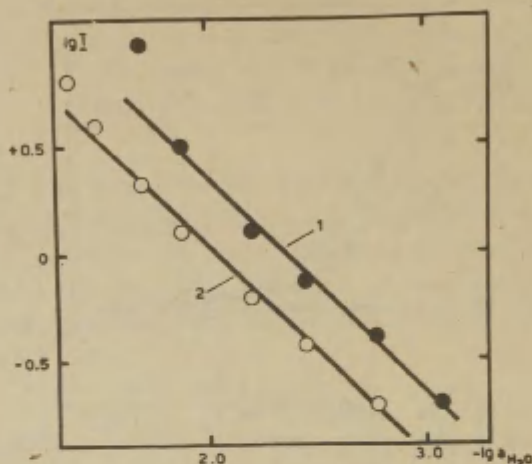


Рис.3. Зависимость  $lg I$  (5) 2-бутанона от  $lg a_{H_2O}$  в системе вода-серная кислота: 1 -  $\lambda = 250$  нм, 2 -  $\lambda = 260$  нм.

$lg I$  от  $lg a_{H_2O}$  ) при 250 нм и 260 нм говорит о том, что рассматриваемые изменения в спектре поглощения 2-бутанона не совсем однозначно описывают процесс протонизации 2-бутанона. Этот факт был установлен уже в работе<sup>1</sup>. Однако можно сказать, что значение  $n \approx I$  в (3) по-видимому не зависит от длины волны вблизи максимума поглощения комплексов  $S...H^+ \cdot nH_2O$ . По зависимостям  $lg I$  от  $lg a_{H_2O}$  в первом приближении можно оценить численное значение  $K_{h(n)}$  (6). При 250 нм и 260 нм получено соответственно  $K_{h(1)} = 225$  и  $K_{h(1)} = III$  (сред-

нее значение  $K_h(I) = 168$ ). Функция кислотности Гамметта  $H_0^5$  не применима для описания зависимости  $\lg I$  2-бутанона от состава среды, так как  $\frac{d \lg I}{d H_0} < 1$  (см.рис.4)

При 250 нм  $\frac{d \lg I}{d H_0} = 0,82$  и при 260 нм  $\frac{d \lg I}{d H_0} = 0,69$ .

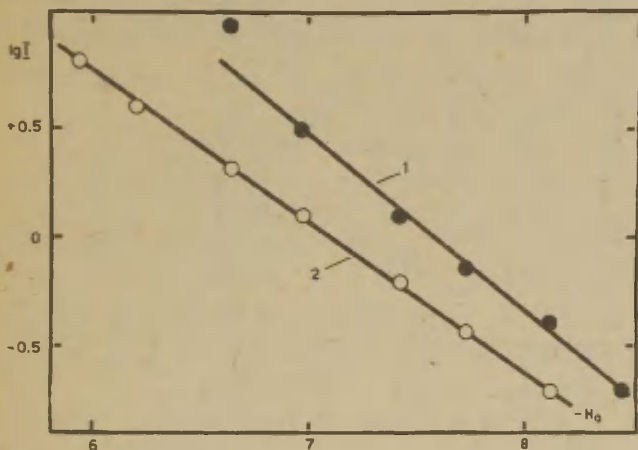


Рис.4. Зависимость между  $\lg I$  (5) и функцией кислотности Гамметта  $H_0^5$ : 1 - 250 нм, 2 - 260 нм.

Зависимости  $\lg I = \varphi(\lg a_{H_2O})$  при 250 нм и 260 нм параллельны друг к другу (см.рис.3). Однако на рис.4 такой параллельности не наблюдается / для зависимостей  $\lg I = \psi(H_0)$ . Этот факт объясняется совместным влиянием двух факторов: во-первых, данные о  $\lg I$  для 250 нм и 260 нм не относятся к одному и тому же диапазону концентраций  $H_2SO_4$  (см.табл.1 и рис.3,4) и во-вторых, зависимость  $H_0 = \gamma(\lg a_{H_2O})$  не является точно линейным для

рассматриваемых растворов серной кислоты.

Таблица I

Зависимость индикаторного отношения I (5)-2-бутанона от состава системы  $H_2O - H_2SO_4$ .

Вес. % $H_2SO_4$	$-lg a_{H_2O}$	$-H_0$	$lg I (5)$	
			$\lambda = 250 \text{ nm}$	$\lambda = 260 \text{ nm}$
70.10	1.37	5.93	-	+0.808
71.80	1.50	6.20	-	+0.597
74.51	1.70	6.64	+0.973	+0.320
76.47	1.89	6.97	+0.500	+0.101
79.34	2.21	7.42	+0.101	-0.205
81.32	2.45	7.73	-0.135	-0.434
83.88	2.78	8.12	-0.392	-0.708
86.02	3.08	8.45	-0.708	-

# Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H.J.Campbell, J.T.Edward, Can.J.Chem., 38, 2109 (1960).
2. М.Э.-Э.Тамме, Х.И.Куура, Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм. Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 4, вып.4(14), 912, (1967).
3. J.N.Brönsted, Rec.trav.chim.Pay-Bas, 42, 718 (1923).
4. M.A.Paul, F.A.Long, Chem.Revs., 57, 1 (1957).
5. М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1922 (1966).
6. Ю.Л.Халдна, Исследование основности ацетона, Канд.дисс., Тартуский гос.университет, (1962).
7. В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна, А.И.Тальвик, А.Э.Мей, Ж.физ. химии, 36, 2499 (1962).

8. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского гос.университета, Тарту, I, вып.I(I), 184 (1964).
9. V.A.Palm, Ü.L.Haldna, A.J.Talvik, The Chemistry of Carbonyl Group.,Ed.by S.Patai, J.Willey (Interscience Publishers) London, N.Y., Sydney, 421, (1966).
10. Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Ж.физ.химии, 38, 2807 (1964).
11. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского гос - университета, Тарту, 3, вып.2(8), 187 (1966).
12. C.F.Wells, Trans.Faraday Soc.,63, N° 529,147 (1967).
13. Ю.Халдна, Л.Плоом, А.Маароос, Ученые записки Тартуского госуниверситета, 127, 65, (1962).
14. H.L.Lochte,Ind.Eng,Chem. 16, 956, (1924).
15. W.F.Giaque, E.W.Hornung, J.E.Kunzler, T.R.Rubin, J.Am.Chem.Soc., 82, 62, (1960).

УДК 547.284



## Basicity of 2-Butanone

L.E.Erreline, T.K.Rodima, Ü.L.Haldna  
Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received April 9, 1968.

### S u m m a r y

The ultraviolet spectra of 2-butanone in sulfuric acid.- water mixtures have been measured at 25,0 deg. (Fig.1). The ionization ratio of ketone I (5) depends on the wave length (250 and 260 nm) chosen (Fig.2) and correlates well with  $\lg a_{H_2O}$  (slope 1,0 does not depend on the wave length, see Fig.3). This result is consistent with the interpretation<sup>9</sup> of protonation of ketones according to Eq.(2) and (3) and leads to  $n = 1$  in Eq. (3). The equilibrium constant  $K_{h(1)}$  (6) has an average value 168.

There exist a linear relationship between  $\lg I$  (5) and acidity function  $H_0$ <sup>5</sup> but the slope  $\frac{d \lg I}{d H_0}$  is 0.69 - 0.82.

УДК: 541.128+546.161+547.548

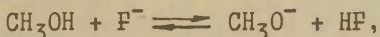
КИНЕТИКА МЕТАНОЛИЗА ХЛОРИСТОГО ПИКРИЛА  
В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А.Соколенко

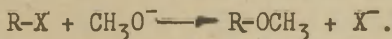
Новосибирский институт органической химии  
Сибирского отделения АН СССР

Поступило 3 мая 1968 г.

В работе Ворожцова и Якобсона /1/ было показано, что ароматические галоидпроизводные реагируют с оксисоединениями в присутствии фторидов щелочных металлов, давая соответствующие простые эфиры. Было высказано два предположения относительно механизма катализа фторидами металлов реакций галоидпроизводных со спиртами. В работах /1,2/ было предположено, что при растворении фторида в спирте имеет место равновесие:



образующийся при этом алкоголят-ион далее реагирует с галоид-производным:



В одной из наших предыдущих работ было высказано предположение, что катализ метанолиза хлористого пикрила фторидами осуществляется за счет образования водородной связи между ионом фтора и гидроксильным водородом спирта, т.е. нуклеофильной частицей является комплекс  $(\text{CH}_3\text{OH} \cdots \text{F}^-)$ , в котором нуклеофильным центром оказывается кислород спирта /3/.

Однако, не исключена возможность, что в случае растворов средних фторидов, метанолиз осуществляется по обоим механизмам, как за счет образования комплекса ( $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{F}^-$ ), так и за счет образования иона метилата (фтористоводородная кислота является слабой кислотой в воде; в спиртах степень диссоциации  $\text{HF}$ , вероятно, будет меньше, чем в воде).

Чтобы отделить эти механизмы и выделить один из них, мы попытались найти такие условия, в которых вкладом в реакцию за счет образования иона алкоголята можно пренебречь. В таком случае кинетика процесса с участием в качестве нуклеофила комплекса ( $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{F}^-$ ) отвечала бы первому порядку по иону фтора. Принимая во внимание, что равновесие



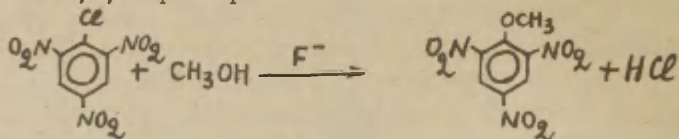
в большом избытке метанола по кинетическим данным /4/ практически нацело смещено вправо, можно ожидать, что аналогичное равновесие с ионом фтора должно быть тем более смещено вправо. При этом концентрация частиц ( $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{F}^-$ ) должна быть практически равна концентрации фторида.

Ж

Ж

Ж

Нами изучена кинетика метанолиза хлористого пикрила в присутствии фторидов калия, цезия и бифторида калия, а также в присутствии фторида калия с добавкой трифторуксусной кислоты. Концентрация фторидов изменялась в пределах 0.01–0.1 моль/л, концентрация хлористого пикрила была 0.01–0.06 моль/л. Температура реакции 50°. Продуктом реакции является 2,4,6-тринитроанизол:



Скорость реакции измеряли по накоплению ионного хлора. Методика измерения описана нами ранее /3/.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Если при метанолизе хлористого пикрила в присутствии фторидов осуществляются механизмы, в которых нуклеофильными частицами являются  $(\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{F}^-)$  и  $\text{CH}_3\text{O}^-$ , то для скорости метанолиза хлористого пикрила можно написать следующее уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x)y + k_3(a-x)[\text{CH}_3\text{O}^-] \quad (1)$$

где,  $a$  — начальная концентрация хлористого пикрила.

$x$  — концентрация продукта реакции (2,4,6-тринитробензола).

$k_1$  — константа скорости первого порядка реакции метанолиза хлористого пикрила в метаноле.

$y$  — концентрация иона фтора или концентрация комплекса иона фтора с метанолом.

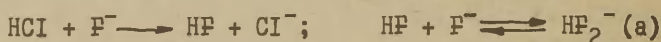
$k_2$  — константа скорости второго порядка метанолиза хлористого пикрила с комплексом  $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{F}^-$ .

$k_3$  — константа скорости второго порядка реакции хлористого пикрила с ионом метилата в метаноле.

Скорость реакции метанолиза хлористого пикрила метанолом мала по сравнению со скоростью метанолиза в присутствии фторидов /5/, поэтому первым членом в уравнении (I) можно пренебречь. Нам казалось, что для наших экспериментальных условий можно пренебречь и третьим членом. Тогда уравнение (I) примет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)y \quad (2)$$

Попытки вычислить константу скорости по уравнению (2) без ввода дополнительных условий не дали положительных результатов: величина  $k_2$ , вычисленная по уравнению (2) не была постоянной величиной ни по мере протекания реакции, ни при изменении концентрации хлористого пикрила и фторидов калия и цезия. Эта трудность, вероятно, обусловлена тем, что истинная концентрация иона фтора изменяется с течением времени и может быть отличной от концентрации введенного иона фтора в результате следующих реакций:



Тогда для константы равновесия можно записать следующее уравнение:

$$K = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{F}^-][\text{HF}]}$$

Такие равновесия изучены в воде, но данных для метанольного раствора нет.

Если бы мы смогли определить константу равновесия  $K$ , то это позволило проверить уравнение 2 и найти истинную константу скорости. Но параметры  $k_2$  и  $K$  можно вычислить и непосредственно из кинетических данных.

Исходя из схемы реакций можно написать уравнения баланса по протонам и по фтору, а также константу равновесия в реакции (a).

$$\begin{aligned} \alpha_0 + x &= q + z \\ \beta &= q + y + 2z \end{aligned} \quad k = \frac{z}{qy}$$

где:  $\alpha_0$  - общая начальная концентрация протонов в  $\text{HF}$  и  $\text{HF}_2^-$ .

$\beta$  - общая концентрация фтора в г-атомах/л.

$q$  - концентрация фтористого водорода моль/л.

$z$  - концентрация иона бифторида в моль/л.

Исключая неизвестные  $q$  и  $z$ , находим:



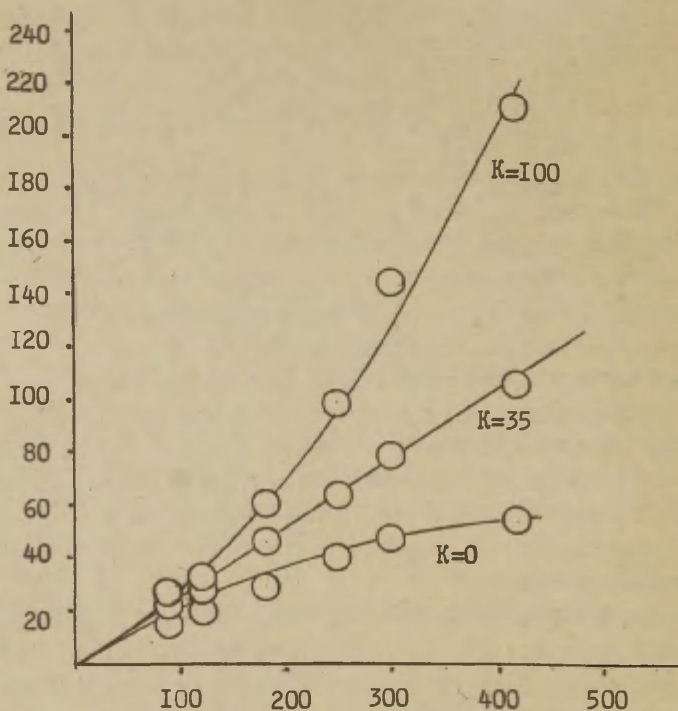
$$y = \frac{k\beta - 1 - 2kx - 2k\alpha_0 + \sqrt{(k\beta - 1 - 2kx - 2k\alpha_0)^2 - 4k(\alpha_0 + x - \beta)}}{2k} \quad (3)$$

Для среднего фторида  $\alpha_0 = 0$ ,  $\beta = \beta$ , где  $\beta$  - начальная концентрация фторида. Для кислого фторида  $\alpha_0 = c$ ,  $\beta = 2c$ , где  $c$  - начальная концентрация кислого фторида. В случае добавления к среднему фториду сильной кислоты концентрации  $x_0$ ,  $\alpha_0 = x_0$ ,  $\beta = \beta$ .

Уравнение (2) переписываем в виде  $t_{k_2} = \int \frac{dx}{(a-x)y}$  (4), где  $y$  вычисляется по уравнению (3). В уравнение (4) входят два параметра, которые надо определить; константу скорости  $k_2$  и константу равновесия  $K$ . Уравнение (4) интегрируется в элементарных функциях, но получаемые выражения слишком громоздки для вычислений. Оказалось более удобно использовать метод графического интегрирования. Полученные значения интеграла откладывались на графике против времени реакции, и по наклону находили значения константы скорости. Константу равновесия  $K$  выбирали таким образом, чтобы  $k_2$  в разных опытах имела одинаковое значение. Различные значения  $K$  (от 0 до 100) подставляли в уравнение (4), после чего производилось интегрирование.

Как видно из таблицы I и 2 и рис. I наиболее подходящей величиной  $K$  является 35. При этом значении константы  $K$  величина  $k_2$  равняется 0.24 л/моль мин. Подбор константы  $K$  проводился двумя путями. Во-первых, из графика I видно, что прямая линия получается в том случае, если  $K$  близко к 35. Во-вторых, в серии опытов, в которых широко изменялась концентрация фторидов цезия и калия, хлористого пикрила, а также бифторида калия, подбирали  $K$  таким образом, чтобы  $k_2$  имела бы наименьшие среднеквадратичные отклонения (см. табл. I). При этом оказалось, что и для других концентраций фторидов калия и цезия и хлористого пикрила при  $K = 35$  константа скорости

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)y}$$



Время, минуты

Рис. I. Зависимость величины интеграла  $\int_0^x \frac{dx}{(a-x)y}$  от времени для разных значений параметра  $K$ , начальная концентрация хлористого пикрила и фтористого калия 0.06 М.

Т а б л и ц а    I

№№ пп	Фторид	Концентрация фторида, моль/л	Концентрация хлористого пикрила, моль/л	Концентрация $\text{CF}_3\text{COOH}$ , моль/л	$K_2$ , л/моль <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>			
					K = 0	K = 25	K = 35	K = 50
I.	C F	0.01	0.01	-	0.22	0.242	0.246	0.252
2.	- " -	0.02	0.01	-	0.225	0.248	0.25	0.256
3.	- " -	0.05	0.01	-	0.22	0.239	0.24	0.244
4.	- " -	0.10	0.01	-	0.244	0.264	0.264	0.265
5.	KF	0.02	0.01	-	0.21	0.24	0.242	0.25
6.	- " -	0.0485	0.01	0.00285	0.204	0.235	0.236	0.239
7.	- " -	0.0495	0.0099	0.0092	0.204	0.253	0.255	0.261
8.	- " -	0.10	0.01	-	0.23	0.252	0.253	0.254
9.	$\text{KHF}_2$	0.015	0.01	-	0.156	0.22	0.23	0.26
10.	- " -	0.020	0.01	-	0.133	0.204	0.23	0.262
II.	- " -	0.025	0.01	-	0.149	0.235	0.258	0.293

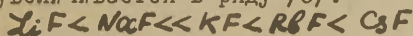
Среднеквадратичные отклонения  $K_2$  $\pm 0.035$   $\pm 0.019$   $\pm 0.011$   $\pm 0.017$

Т а б л и ц а 2

Фторид	Концентрация фторида, моль/л	Концентрация хлорис- того пикрила, моль/л	$K_2$ , л/моль мин, при $K = 35$
KF	0.06	0.04	0.25
KF	0.06	0.06	0.25
KF	0.04	0.04	0.26
KF	0.03	0.03	0.23
KF	0.02	0.02	0.24
CsF	0.04	0.04	0.26

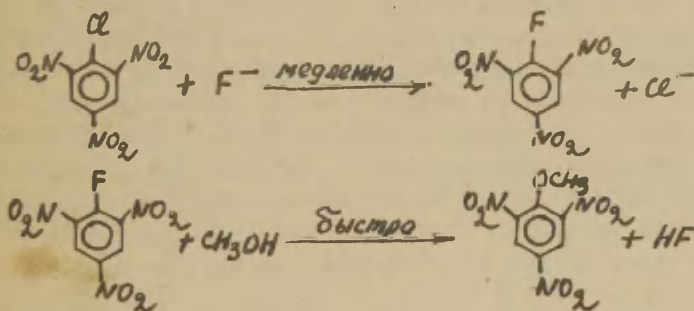
$k_2$  получается близкой к величине 0.24 л/моль мин. (см. табл.) 2). Таким образом, в изученных условиях метанолиз хлористого пикрила является реакцией первого порядка по хлористому пикрилу и по иону фтора. Эти данные делают более вероятной нашу гипотезу о том, что нуклеофильной частицей является комплекс иона фтора с метанолом ( $\text{CH}_3\text{OH} \cdots \text{F}^-$ ) /3/.

Как правило каталитическая активность фторидов щелочных металлов увеличивается в ряду /6/:



Как видно из таблиц 1 и 2 в нашем случае фтористый калий и фтористый цезий в одинаковой степени катализируют метанолиз хлористого пикрила. Это повидимому обусловлено тем, что в метаноле эти фториды при концентрациях  $\leq 0.1$  М полностью диссоциированы.

Поскольку ароматические фторпроизводные более реакционноспособны, чем соответствующие хлорпроизводные, то катализ можно объяснить и тем, что сначала происходит обмен атомов хлора на атомы фтора, а затем образовавшееся фторпроизводное быстро реагирует с метанолом:



Протекание реакции по такому пути не противоречат наши кинетические данные. Однако этот механизм нам кажется маловероятным по следующим причинам:



1. Реакции ароматических фторпроизводных с оксипроизводными также катализируются фторидами щелочных металлов. Так, 2,4-динитрофторбензол в довольно мягких условиях реагирует со спиртами в присутствии фторидов калия, рубидия и цезия /1/. В отсутствии фторидов металлов в аналогичных условиях реакция не идет.

2. В протонных растворителях нуклеофильность иона хлора значительно выше нуклеофильности иона фтора /7/. В нашем же случае имеется обратный порядок: скорость обмена хлора на хлор в хлористом пикриле /8/ меньше скорости отщепления иона хлора при действии на хлористый пикрил фтористого калия в метаноле. Константа скорости обмена хлора на хлор в хлористом пикриле при действии на последний меченого иона хлора в метаноле при  $50^{\circ}$  равна  $7,8 \cdot 10^{-5}$  л/моль мин /8/, константа скорости метанолиза хлористого пикрила в присутствии фтористого калия составляет  $2,4 \cdot 10^{-1}$  л/моль мин.

При действии на хлористый пикрил бромидов и йодидов щелочных металлов в спиртах или этиленгликоле идет только обмен атомов хлора на атомы других галоидов. В отличие от этого в присутствии иона фтора из хлористого пикрила образуется соответствующее алкоксипроизводное.

Если при действии на хлористый пикрил спиртовых растворов фторидов щелочных металлов не происходит промежуточного образования фтористого пикрила, то это можно объяснить тем, что специфическая сольватация ионов фтора спиртами посредством водородной связи приводит к тому, что электронная плотность на ионе фтора уменьшается, а плотность на кислороде спирта возрастает настолько, что в частице ( $\text{RON} \dots \text{F}^-$ ) нуклеофильным центром становится кислород.

## В Ы В О Д Ы

1. Показано, что при концентрации иона фтора  $0.01-0.1$  моль/л и концентрации хлористого пикрила  $0.01-0.6$  моль/л метанолиз хлористого пикрила является реакцией первого по-

рядка по хлористому пикриду и по иону фтора.

2. Непосредственно из кинетических данных определена константа равновесия  $\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$  в метаноле ( $K = 35 \pm 10$ ).

3. При концентрациях фторидов меньших, чем 0.1 моль/л природа катиона не влияет на скорость реакции метанолиза хлористого пикрида.

Автор выражает благодарность Е.С.Рудакову и Г.Г.Якобсону за обсуждение результатов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н.Н.Ворожцов-мл., Г.Г.Якобсон, ЖОХ, 28, 40 (1958).
2. K.Wallenfels, W.Draber, Ber., 99, 2819 (1957).
3. В.А.Соколенко, М.Д.Афанасьев, Ю.Н.Молин, Г.Г.Якобсон, Реакционная способность органических соединений, 2, вып. I, 216 (1965).
4. E.Cavell, I.Speed, J.Chem.Soc., 1961, 226.
5. В.А.Соколенко, Реакционная способность органических соединений, Успехи химии, 34, 1227 (1965).
6. Г.Г.Якобсон, Н.Н.Ворожцов-мл., ЖВХО, 6, 560\* (1961); Г.Г.Якобсон, А.Э.Иоффе, Н.Н.Ворожцов-мл., Изв. Сиб.отд. АН СССР, № I, 156 (1963); L.Rand, D.Haidukewych, R.Dolinski, J.Org.Chem., 31, 1272 (1966). R.Dresdner, F.Tlunac, J.Young, J.Am.Chem.Soc., 82, 5831 (1960).
7. Б.Чубар, Успехи химии, 34, 1227 (1965).
8. C.Bevan, J.Hirst, J.Chem.Soc., 1956, 254.

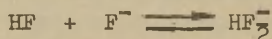
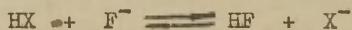
# Kinetics of Methanolysis of Picryl Chloride in the Presence of Fluorides of Alkali Metals.

V.A.Sokolenko

Institute of Organic Chemistry, Siberian Division  
of the Academy of Sciences, Novosibirsk 90, USSR.

Received May 3, 1968.

The kinetics of methanolysis of picryl chloride in the presence of caesium and potassium fluoride, potassium hydrogen fluoride, and also in the presence of potassium fluoride with trifluoroacetic acid has been studied. The methanolysis of picryl chloride is a first-order reaction with respect to either picryl chloride and to fluoride ion in the range of the concentrations of picryl chloride between 0.01 and 0.06 M and of fluoride ion between 0.01 and 0.1 M. This conclusion follows after the account has been made for the participation of acid (hydrogen chloride) accumulated in the reaction mixture, or acid (trifluoroacetic) added, in the following equilibrium:



The respective equilibrium constant has been estimated using the kinetical data.

At concentrations of potassium and caesium fluorides 0.1 M the nature of cation does not effect the rate of picryl chloride methanolysis. All the above evidence is in favour of our hypothesis (see ref. 3) considering hydrogen-bonded complex ( $\text{ROH} \cdots \text{F}^-$ ) as the nucleophilic particle in this reaction and suggesting that oxygen atom is the nucleophilic center.

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К АЛКОКСИЭТИЛЕНАМ. I. ДВА МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ СПИРТОВ К ВИНИЛОВЫМ ЭФИРАМ

Б.А.Трофимов, А.С.Атавин, О.Н.Вылегжанин

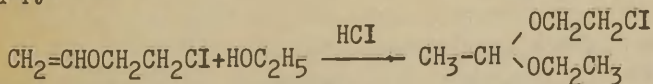
Иркутский институт органической химии Сибирского  
отделения АН СССР, Иркутск

Поступило 24 мая 1968 г.

Исходя из наличия значительного кинетического изотопного эффекта дейтерия, было показано<sup>1,2</sup>, что первой и определяющей скоростью стадией кислотно-каталитического гидролиза простых виниловых эфиров является прямой перенос протона от катализатора к двойной связи. Эти данные и выводы получили подтверждение в серии по существу независимых работ<sup>3-7</sup>, опубликованных почти одновременно различными авторами.

Из других разновидностей электрофильного присоединения к виниловым эфирам наибольшее значение имеет реакция присоединения спиртов, широко и систематически исследованная Шостаковским как метод синтеза ацеталей.

Какие-либо количественные данные о механизме этой реакции до наших работ отсутствовали. В настоящей статье на примере кислотно-каталитического присоединения этанола и дейтероэтанола ( $C_2H_5OD$ ) к 2-хлорэтилвиниловому эфиру:



анализируется аномальная температурная зависимость кинетического изотопного эффекта (КИЭ) среды, обнаружившаяся в этой реакции, и приводятся доказательства наличия двух путей передачи протона по типу специфического протонного и общего кислотного катализа. В статье о кинети-

ке присоединения этанола к виниловым эфирам, появившейся одновременно с нашей первой публикацией<sup>9</sup> по данному предмету, указанные вопросы остались незатронутыми.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические измерения. К 5 мл раствора катализатора (НСI) в этаноле при заданной температуре (+0,1°C) прибавлялось 0,4 мл циклогексана (внутренний стандарт), а затем 0,6 мл винилового эфира. Пробы, обработанные небольшим количеством спиртового раствора КОН для остановки реакции, через фиксированные промежутки времени анализировались методом ГХХ.

Расчетные соотношения. Константа скорости рассчитывалась по формуле:

$$k_1 = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{h_0^3 \cdot h_i^c}{h_i^3 \cdot h_0^c} \quad (1),$$

где  $k_1$  - константа скорости первого порядка;  $\tau$  - время в сек, прошедшее с момента отбора нулевой пробы,  $h_0^3$  и  $h_i^3$  - высоты пиков винилового эфира на хроматограмме нулевой и  $i$ -той пробы соответственно,  $h_0^c$  и  $h_i^c$  - те же величины для стандарта.

$$k_2 = \frac{k}{[НСI]_0} \quad (2)$$

$k$  - константа скорости второго порядка,  
 $[НСI]_0$  - концентрация катализатора.

Как будет показано ниже, соотношение (2) для этой реакции является лишь приближенным<sup>х</sup> вследствие общего кислотного катализа.

---

<sup>х</sup> По этой причине коэффициенты активности, в данных условиях превышающие 0,9<sup>10</sup>, в расчет не принимались.



# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты кинетических измерений сведены в табл. I-2.

Таблица I

Константы скорости присоединения этанола к ХЭВЭ

$t^{\circ}\text{C}$	$\text{ХЭВЭ} \cdot 10, \text{ M}$	$\text{HCl} \cdot 10^2, \text{ M}$	$k_1 \cdot 10^4, \text{ сек}^{-1}$	$\Delta, \%$	$k_2 \cdot 10^3, \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$
10	9,836	6,778	1,03	5	1,51
20	8,197	0,667	0,56	9,1	8,40
	8,197	1,335	1,00	3,8	7,50
	8,197	1,335	1,00	4,2	7,50
	8,197	2,001	1,33	9,1	6,64
	6,782	2,765	1,98	2,5	7,16
	6,146	4,575	3,3	8,5	7,22
25	8,197	0,690	0,92	9,1	13,3
	8,479	1,417	1,72	9,1	12,1
30	8,197	0,685	1,44	9,1	21,0
35	8,197	0,276	1,36	9,1	49,3
40	8,197	0,077	0,58	9,1	75,5
	8,197	0,139	1,47	2,3	105,5
	8,197	0,231	1,85	9,1	80,0
	8,197	0,232	1,87	6	80,6
	8,197	0,276	2,07	9	75,0
	8,197	0,585	3,30	2,8	56,6
45	8,197	0,138	2,19	5,5	158,7

X  $\Delta$  - вероятная относительная погрешность II.

Концентрационные зависимости. Если зависимость  $k$  от  $[\text{HCl}]_0$  при  $20^{\circ}\text{C}$  еще может быть удовлетворительно описана прямой линией, проходящей вблизи нуля, то уже при  $40^{\circ}\text{C}$  график приобретает отчетливую кривизну. Поскольку в спиртовой среде осуществляется

Таблица 2

Константы скорости присоединения дейтерозэтанола  
(содержание  $C_2H_5O^D$  80±5%) к ХЭВЭ

$t^{\circ}C$	$[ХЭВЭ] \cdot 10^3$ , М	$[HCl] \cdot 10^2$ , М	$k_1 \cdot 10^4$ , сек $^{-1}$	$\Delta$ , %	$k_2 \cdot 10^3$ , М $^{-1}$ ·сек $^{-1}$
10	9,836	6,778	2,26	3,9	3,33
25	8,197	3,389	3,22	4,4	9,49
30	8,197	1,058	1,47	9,2	13,9
35	8,197	0,535	1,45	8,4	27,1
40	8,197	0,535	1,65	8,4	30,8

равновесие  $I_2, I_3$   $H_2OC_2H_5CI^+ \rightleftharpoons H_2OC_2H_5^+ + CI^-$ , то отмеченное отклонение от первого порядка по катализатору является естественным. Сопоставим уравнения

$$k_1 = k_n + [H_2O^+C_2H_5] + k_3 [H_2O^+C_2H_5 \cdot CI^-] \quad (4)$$

$$K_p = \frac{[H_2O^+C_2H_5]^2}{[HCl]_0 - [H_2O^+C_2H_5]} \quad (5)$$

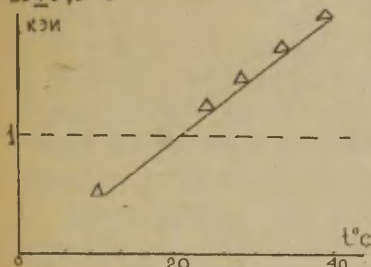
где  $k_n$  и  $k_3$  - каталитические константы диссоциированной ( $H_2OC_2H_5$ ) и недиссоциированной  $H_2OC_2H_5CI^+$  форм катализатора;  $[H_2OC_2H_5]$  и  $[H_2OC_2H_5CI^+]$  - равновесные концентрации,  $[HCl]_0$  - исходная концентрация кислоты,  $K_p$  - константа равновесия.

Легко показать, что нарушение линейной зависимости  $k_1$  от  $[HCl]_0$  будет наблюдаться как в случае селективного катализа только одной из форм ( $H_2O^+C_2H_5$  или ионной парой  $H_2OC_2H_5CI^+$ ), так и в случае катализа обеими формами катализатора одновременно. Таким образом, соотношение (2) не больше, чем первое приближение. Комбинируя уравнения (4) и (5), можно получить более точное (без учета  $k_0$ ) выражение для  $k_1$ .

$$k_1 = k_3 [HCl]_0 + c + c \sqrt{1 + 4 \frac{[HCl]_0}{K_p}} \quad (6)$$

где  $c = (k_3 - k_n) \cdot \frac{K_p}{2} = \text{const}$

И з о т о п н ы й э ф ф е к т в д е й т е р и р о -  
в а н н о м э т а н о л е . Р и с . I и л л ю с т р и р у е т з а в и с и м о с т ь  
к и н е т и ч е с к о г о э ф ф е к т а д е й т е р и я  $k_2^H/k_2^D$  (КМЭ) о т т е м п е р а т у р ы .  
В с р а в н и т е л ь н о у з к о м и н т е р в а л е (10-40°) КМЭ м е н я е т с в о е  
з н а ч е н и е о т 0,46 д о 1,95, п е р е х о д я ч е р е з е д и н и ц у в р а й о н е  
23±0,5°.

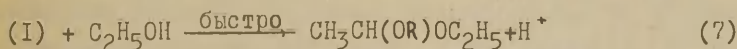
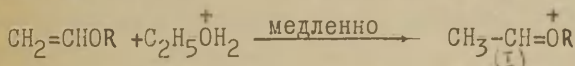


Р и с . I . З а в и с и м о с т ь К М Э  
о т т е м п е р а т у р ы

П о л у ч е н н ы е д а н н ы е п р и в о д я т к  
в ы в о д у о т о м , ч т о в и с s л е д у е -  
м о й р е а к ц и и и м е е т с я д в а м е х а -  
н и з м а п е р е н о с а п р о т о н а о т  
к а т а л и з а т о р а к с у б с т р а т у с  
с у щ е с т в е н н о р а з л и ч н ы м и п а р а -  
м е т р а м и а к т и в а ц и и . Э т и м е х а -  
н и з м ы д о л ж н ы с о о т в е т с т в о в а т ь  
к а т а л и з у и о н а м и  $H_2OC_2H_5$  и  
н е д и с с о ц и и р о в а н н о й и о н н о й

п а р о й  $H_2OC_2H_5$  Cl. П о с л е д н и й т и п п е р е н о с а п р о т о н а б у д е т р е а -  
л и з о в а т ь с я п р е д п о ч т и т е л ь н о в р а с т в о р е D - э т а н о л а , т . к .  
с т е п е н ь д и с с о ц и а ц и и к и с л о т в с и с т е м е с т я ж е л ы м и з о т о п о м ,  
к а к п р а в и л о , м е н ь ш е <sup>14</sup>.

П а р а м е т р ы а к т и в а ц и и . П о с в о и м э н е р г е -  
т и ч е с к и м х а р а к т е р и с т и к а м (табл.3) п р о ц е с с в о б ы ч н о м э т а н о -  
л е с о о т в е с т в у е т к и с л о т н о - к а т а л и т и ч е с к и м р е а к ц и я м , д л я  
к о т о р ы х д о к а з а н о о б р а з о в а н и е п р о м е ж у т о ч н ы х и о н о в к а р б о н и я  
в л и м и т и р у ю щ е й с т а д и и <sup>15,16</sup>. Н а э т о м о с н о в а н и и м о ж н о п о л а -  
г а т ь , ч т о в о б ы ч н о м э т а н о л е п р е о б л а д а е т п е р е н о с п р o т o н a  
п о с х е м е с п е ц и ф и ч е с к о г о п р o т o н н о г о к а т a л и z a :



П о с т е п е н и п е р е н о с а п р o t o n a п е р е х о д н о е с о с т о я н и е д о л ж н о  
б л и з к о с о о т в е с т в о в а т ь и н т е р м е д и а т у (I), а с о л ь в а т а ц и я  
е г о н е д о л ж н а б ы т ь з н а ч и т е л ь н о й . С д р у г о й с т о р о н ы , с р а в -  
н и т е л ь н о н е в ы с о к а я э н е р г и я а к т и в а ц и и и с и л ь н о o т p и ц а т е л ь -  
н а я э н т р о п и я д л я р е а к ц и и в D - э т а н о л е у к а з ы в а ю т н а ц и к л и -

Таблица 3

Термодинамические параметры активации

Среда	$\frac{\Delta E}{\text{ккал}} \frac{1}{\text{моль}}$	$\ln A$	$\frac{\Delta H^\ddagger}{\text{ккал}} \frac{1}{\text{моль}}$	$\frac{\Delta S^\ddagger}{\text{кал}} \frac{1}{\text{моль} \cdot \text{град.}}$	$\frac{\Delta F^\ddagger}{\text{ккал}} \frac{1}{\text{моль}}$
$C_2H_5OH$	23,2	34,8	22,0	+6,6	20,0
$C_2H_5OD$	13,1	17,6	12,4	-26,1	20,2

ческую природу переходного комплекса <sup>17</sup> и участие в нем молекул растворителя <sup>15</sup>. По-видимому, в этом случае передача протона осуществляется преимущественно путем синхронного переноса электронов с участием недиссоциированных ионных пар. Маловероятно, чтобы эти механизмы реализовались в обычном и тяжелом спирте соответственно в чистом виде. В действительности можно говорить в каждом случае только о преобладании одного из них.

Зная константу  $K$  равновесия (3) и значения  $k_1$  по крайней мере при двух различных исходных концентрациях  $[HCl]_0$ , можно вычислить константы  $k_{H^+}$  и  $k_p$  в отдельности, т.е. "разделить" два предполагаемых механизма по кинетическим параметрам. Действительно:

$$[H_2O^+C_2H_5 \cdot Cl^-] = [HCl]_0 - [H_2O^+C_2H_5] \quad (8)$$

$$[H_2O^+C_2H_5] = \frac{K_p}{2} + \sqrt{\frac{K_p^2}{4} + K_p [HCl]_0} \quad (9)$$

Подставив эти выражения в (4) при  $n$  исходных концентрациях  $HCl$ , получаем систему из  $n$  уравнений с двумя неизвестными ( $k_{H^+}$  и  $k_3$ ).

При  $25^\circ$   $pK$   $HCl$  в этаноле равна 1,95 <sup>18</sup>. Если принять, что при  $40^\circ$   $pK$  имеет то же значение <sup>x</sup>, то на основании данных табл. I получаем две системы уравнений.

Методом наименьших квадратов находим  $k_{H^+}$  и  $k_3$  (табл. 4), по которым определяем параметры активации каталитических процессов (табл. 5).

<sup>x</sup> Константы ионизации кислот в принятом интервале почти не зависят от температуры <sup>19</sup>.

Таблица 4

Каталитические константы скорости

$k, \text{м}^{-1} \text{сек}^{-1}$ \ $t^{\circ}\text{C}$	20°	40°
$k_{H^+}$	$4,14 \cdot 10^{-3}$	$8,55 \cdot 10^{-2}$
$k_s$	$9,56 \cdot 10^{-3}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$
$S_o^2$	$2,28 \cdot 10^{-10}$	$20,46 \cdot 10^{-10}$

Сравнивая эти величины с данными табл.3, видим, что полученные результаты (которые, кстати, свободны уже от ошибки, связанной с нелинейностью функции  $k, f([HCl])$ ).

Таблица 5

Параметры активации каталитических процессов

Вид катализа \ Параметр	$\Delta E$ ккал моль	$\ln A$	$\Delta H^\ddagger$ ккал моль	$\Delta S^\ddagger$ кал моль·град.
$H_2OC_2H_5^+$	27,6	41,9	27,0	+16,8
$H_2OC_2H_5Cl^-$	12,1	16,2	11,5	-28,4

находятся в полном соответствии с высказанными выше положениями. В то же время наблюдается хорошее качественное согласие с известными величинами энергии активации для специфического и общего кислотного катализа <sup>10</sup>.

Имеется возможность независимой проверки энергетических характеристик "идеальных" процессов, приведенных в табл.5. Из графиков  $\ln k_{H^+}$  и  $\ln k_s$  от  $1/T$ , построенных по данным табл.4, можно получить значения  $k_{H^+}$  и  $k_s$  для промежуточных температур, а по ним рассчитать значения  $k$  для определенных, имеющихсся в табл.1, концентраций  $[HCl]$  и сравнить вычисленные значения с найденными экспериментально. Результаты таких вычислений сведены в табл.6.



Наблюдается вполне удовлетворительное совпадение вычисленных и найденных значений  $k$ , что свидетельствует о действительной близости полученных параметров активации двух рассматриваемых каталитических процессов к истинным величинам.

Таблица 6

$t^{\circ}\text{C}$	$\ln K_H \cdot (-1)$	$\ln K_3 \cdot (-1)$	$[H_2O \cdot C_2H_5] \cdot 10^{-2}$	$[H_2O \cdot C_2H_5 \cdot Cl] \cdot 10^{-2}$	$k$ , расчет сек <sup>-1</sup>	$k$ , эксп., сек <sup>-1</sup>
10	7,356	5,490	22,53	45,25	0,88 <sup>x</sup>	1,03
25	4,625	4,325	8,19	5,98	1,59	1,72
30	3,870	3,970	4,84	2,01	1,40	1,44
35	3,150	3,640	2,30	0,46	1,11	1,36
40	1,650	2,975	1,245	0,135	2,46	2,19

<sup>x</sup> Константа рассчитана с учетом коэффициента активности HCl в этаноле (0,398)<sup>10</sup>.

Авторы благодарят В.А.Пальма за благожелательную критику и большую помощь при подготовке настоящего материала к печати.

# Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б.А.Трофимов, М.Ф.Шостаковский, А.С.Атавин и др. Сб. "Химия ацетилена", Москва, 1968 г., 259.
2. М.Ф.Шостаковский, А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, Б.А. Трофимов и др., ДАН СССР, 163, 1412 (1965).
- 3 D.M. Jones, N.F. Wood, J. Chem. Soc., 1964, 5400.
4. P. Salomaa, A. Kankaanperä, M. Lajunen, Acta Chem. Scand., 20, 1790 (1966).
5. A. Ledwith, H. L. Woods, J. Chem. Soc., (B), 1966, 753.
6. A. J. Kresge, Y. Chiang, J. Chem. Soc., (B), 1967, 58.
7. Л.Ф.Кулиш, Л.А.Киприанова, А.Ф.Рекашева, Укр.хим. журн., 33, 934 (1967).
8. Л.Ф.Кулиш, Л.А.Киприанова, А.Ф.Рекашева, ЖОрХ, 3, 1577 (1967).
9. Б.А.Трофимов, А.С.Атавин, О.Н.Вылегжанин, Материалы конференции, Иркутск, 1967, 17.
10. А.И.Иванов, В.И.Словецкий, С.А.Шевело, А.А.Файн-зильберг, С.С.Иванов, ЖФХ, 41, № 4, 830 (1967).
11. Н.П.Комарь, Ж.аналит.химии, 7, 325 (1952).
12. В.А.Пальм, А.О.Кыргесаар, ДАН СССР, 127, 380 (1959).
13. Н.А.Измайлов, Электрохимия растворов, "Химия", М., 1966, 352.
14. Л.Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций, Мир, М., 1964, 139.
15. F. A. Long, J. G. Pritchard, F. Stafford, J. Am. Chem. Soc., 79, 2362 (1957).
16. V. Gold, M. A. Kessick, J. Chem. Soc. 1965, 6718.
17. Я.К.Сыркин, Изв.АН СССР, ОХН, 1959, 238.
18. Н.А.Измайлов, ЖФХ, 24, 321 (1950).
19. А.Альберт, Е.Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, "Химия", М.-Л., 1964, 9.
20. А.И.Тальвик, Этот сборник, 1 (2), 214 (1964).

## Electrofilic Addition to Alkoxy Ethylenes.

### I. Two Mechanisms of Proton Transfer in the Reaction of Addition of Ethanol to 2-Chloro-Ethyl-Vinyl Ether.

B.A. Trofimov, A.S. Atavin, O.N. Vilegjanin.

Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian

Branch of the Acad. Sci. USSR.

Received May 24, 1968.

#### Summary.

The rates of acid catalyzed (HCl) addition of ethanol and D-ethanol ( $C_2H_5OD-80 \pm 5\%$ ) to 2-chloro-ethyl-vinyl ether in the excess of reacting alcohol were measured. Gas-chromatographic techniques were used as experimental methods. The reaction of a fixed acid concentration obeyed the first order. But the linear relationship between the first order constant ( $k_1$ ) and the acid concentration is only approaching. The plot of function  $k_1 = f/HCl$  at  $40^\circ C$  has a visible negative curve.

The reaction came up with an unusual temperature relationship of the deuterium solvent isotope effect (IE). Along the temperature range of  $10-40^\circ C$  IE changes its magnitude from 0.46 to 1.95 going over the unit near to  $23 \pm 0.5^\circ C$ . That is connected with the great difference between the characteristics of activation in protium and deuterium solutions (see Russian text Table 3).

All these facts show to different mechanisms of this reaction. These mechanisms must correspond to catalysis with the ion  $H_2OC_2H_5^+$  and undissociated ionic pair  $H_2OC_2H_5^+ \cdot Cl^-$ . The first of them is prevailing in the ethanol solution, the other in D-ethanol.

This was proved by calculation on the basis of the equilibrium constant of HCl in ethanol. There were estimated the following parameters of activation for these two types of proton transfer (see Russian text Table 5). The results are consistent with a straight rate-determining proton attaching the double bond without any pre-equilibrium stage. There are reasonable arguments to believe that during the process in which the undissociated acid takes part there are any considerable differences.

tiation of the charges is absent and the reaction was put up by the cyclic push-pull mechanism.

О КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИИ ДЕЙТЕРООБМЕНА ТОЛУОЛА ДИМСИЛОМ КАЛИЯ  
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ.

(Предварительное сообщение).

И.А.Романский, И.О.Шапиро, А.И.Шатенштейн  
(Физико-химический институт им.Л.Я.Карпова.Москва).

Поступило 3 июня 1968 г.

Растворы алкоholes челоных металлов в диметилсульфоксиде (ДМСО) применяют<sup>1,2)</sup> для изучения кинетической кислотности С-Н связей органических соединений методом изотопного обмена водорода. Сопоставление данных по кинетике обмена с ДМСО, катализируемого трет.-бутилатами калия или лития, с результатами, полученными в опытах с амидом калия в жидком аммиаке<sup>4)</sup> и с циклогексиламидами лития или цезия в циклогексиламине<sup>5)</sup>, показывает<sup>2,3)</sup>, что при сохранении общего механизма реакция в ДМСО имеет определенные отличия: значительно более низкие значения дейтеро-третий кинетического изотопного эффекта<sup>6,7)</sup>, а также изменение относительной скорости обмена водорода в неравновесных С-Н связях<sup>2,3)</sup> по сравнению с определенными в аммиаке и циклогексиламине. Высказано<sup>5)</sup> предположение, что эти особенности связаны с тем, что скорость обменной реакции в ДМСО определяется диффузией спирта, образующегося в ходе реакции.

По имеющимся данным<sup>8)</sup> термодинамическая кислотность трет.-бутанола в ДМСО не очень сильно отличается от таковой растворителя. Поэтому, вероятно участие димсил-аниона ( $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-$ ) в реакции, катализируемой третичным бутилатом щелочного металла. Так, Ритчи<sup>9)</sup> отмечает необходимость учета образования иона димсила в растворе трет.-бутилата калия. В связи со сказанным представляет интерес сопоставление кинетики реакций изотопного обмена С-Н кислот, катализируемых трет.-бутилатом калия и димсила калия в ДМСО.

Растворы димсила калия готовили, приливая в условиях вакуума тщательно очищенный ДМСО к обезгаженному амиду калия. Концентрацию раствора  $\text{OH}_3\text{SOCH}_2\text{K}$  определяли титрованием. Кинетические измерения с толуолом, дейтерированным в метильной группе, проводили по методике<sup>10)</sup>, разработанной для изучения реакций дейтерообмена с ДМСО. Результаты



приводятся в таблице, где  $C_k$  - концентрация катализатора (моль/л),  $\tau$  - продолжительность опыта (часы),  $C_0$  и  $C_\tau$  - концентрация дейтерия в воде от сожжения толуола до и после опыта (ат.%),  $k_1$  - константа скорости реакции первого порядка ( $\text{сек}^{-1}$ ),  $k_2 = k_1 / C_k$  ( $\text{л.моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$ ).

Таблица

Скорость дедейтерирования метильной группы толуола при 25°C

$C_k$	$\tau$	$C_0$	$C_\tau$	$k_1 \cdot 10^6$	$k_2 \cdot 10^5$
0,2	88,0	2,86	1,58	1,9	1,0
0,2	86,5	2,86	1,41	2,3	1,2
0,2	118,6	2,86	1,25	1,9	1,0
0,6	26,9	2,86	1,67	5,5	1,0
0,6	37,5	2,86	1,43	5,0	0,9
0,6	14,8	2,86	2,10	5,7	1,0
0,7	21,8	2,48	1,63	5,6	0,8
0,7	17,6	2,48	1,65	6,4	0,9
0,9	16,0	2,48	1,58	7,8	0,9
0,9	15,9	2,48	1,26	11	1,2
0,9	16,5	2,48	1,48	8,7	1,0

В интервале  $C_k$  от 0,2 до 0,9 моль/л константа  $k_1$  пропорциональна концентрации димсила. Среднее значение  $k_2 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ л.моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$ , тогда как константа скорости обменной реакции толуола, катализируемой трет.бутилатом калия больше на два порядка<sup>1,2)</sup>.

Проведенные Э.С.Петровым спектрофотометрические измерения установили, что степень превращения дифенилметана в карбанион в растворе димсила калия выше, чем в растворе трет.бутилата калия той же концентрации. Следовательно, понижение скорости реакции, катализируемой димсилом калия, происходит несмотря на его большую силу как основания по сравнению с трет.бутилатом калия.

В связи с изложенными результатами следует указать на работу Браумана<sup>11)</sup>, опубликованную к моменту окончания

наших опытов. Изучение реакции протонного обмена между ДМСО и димсил-анионом в растворе димсила калия методом ЯМР показало, что введение небольших добавок трет.бутанола (меньше двух эквивалентов на эквивалент димсила при концентрации последнего, равной 0,01-0,25 моль/л) повышает скорость обмена до двадцати раз, хотя равновесная основность среды понижается. Автор связывает это увеличение скорости обмена с более высокой кинетической основностью трет.бутилата калия по сравнению с димсилом калия.

Проблема сопоставления термодинамической и кинетической силы оснований и выяснения влияния на них различных факторов требует дальнейшей разработки. Пока ещё недостаточно разъяснен и вопрос об особенностях протофильного водородного обмена в ДМСО. Поэтому мы продолжаем исследование кинетики обменных реакций G-H кислот разного строения, катализируемых димсил-анионом с различными противоионами, а также измерение кинетических изотопных эффектов в этих реакциях.

#### Литература.

1. J.E.Hoffman, R.J.Muller, A.Schrieheim, J. Am. Chem. Soc., 85, 3000, 3002 (1963).
2. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, И.А.Романский, ДАН СССР, 174, 1138 (1967).
3. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, ТЭХ (в печати).
4. А.И.Шатенштейн. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. 1960.
5. A.Streitwieser, J.H.Nammons, Progr. Phys. Org. Chem. 3, 41 (1965).
6. Д.Крам. Основы химии карбанионов, 1967.
7. И.О.Шапиро, Ф.С.Якушин, И.А.Романский, А.И.Шатенштейн. Реакцион. способность орган.соедин.5, 168 (1968).
8. E.C.Steiner, J.M.Gilbert, J. Am. Chem. Soc., 85, 3054 (1963).
9. C.D.Ritchie, R.E.Uschold, J. Am. Chem. Soc., 89, 2960 (1967).
10. И.О.Шапиро, А.Г.Камрад, И.И.Раннева, А.И.Шатенштейн. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., №5, 535 (1964).
11. J.I.Brauman, N.J.Nelson, D.C.Kahl, J. Am. Chem. Soc., 90, 490 (1968).

DIMSYL ION CATALYSED DEUTERIUM EXCHANGE  
BETWEEN TOLUENE AND DIMETHYLSULFOXIDE

(The preliminary report)

I.A.Romanskiy, I.O.Shapiro, A.I.Shatenstein  
Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow

Received June 3, 1968.

Summary

The kinetics of dedeuteration in  $\text{CH}_3$  group of toluene is measured in solutions of  $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-\text{K}^+$  (0.2-0.9M) in dimethylsulfoxide (DMSO). The first-order rate constants are proportional to the concentrations of the catalyst and are about two powers of ten lower than in solutions of  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ , whereas equilibrium basicity of the former is higher. These results are in agreement with the data of Brauman's<sup>11)</sup> NMR measurements; the author has indicated that an addition of small quantities of tert.butanol causes an increase in the rate of the proton exchange between DMSO and  $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-$ .

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИ-АЗОСОЕДИНЕНИЙ. XLIV. Влияние строения и среды на характер перегруппировки Фишера-Хеппа.

Т.И.Аслаповская, В.Ю.Беляев, Б.П.Кумарев,  
Б.А.Шорай-Кошиц.

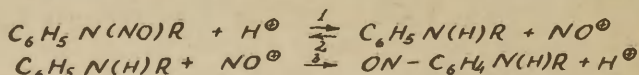
Сибирский технологический институт, г. Красноярск;  
Ленинградский технологический институт им. Ленсовета,  
г. Ленинград.

Поступило 7 июня 1968 г.

При изучении ароматических перегруппировок типа  $C_6H_5 N(X)R \rightarrow x - C_6H_4 N(H)R$  (где X - ацильный остаток) трудноразрешимой проблемой является выяснение характера перегруппировки (протекает она внутримолекулярно или межмолекулярно), а также выяснение механизма перемещения мигрирующей частицы при внутримолекулярном превращении /1,2,3/.

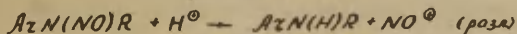
Среди перегруппировок подобного типа малоизученным является превращение жирноароматических нитрозаминов. Более точные знания этой реакции позволят, на наш взгляд, получить более полное представление о механизме N-ароматических перегруппировок вообще.

Превращение жирноароматических нитрозаминов (перегруппировка Фишера-Хеппа), по распространенному мнению многих авторов /4,5,6/, является межмолекулярным и протекает по механизму в соответствии с которым в первой стадии происходит обратимо-протекающее денитрозирование, а во второй - имеет место необратимое C-нитрозирование.



Продолжая работы /7/ по изучению первой стадии перегруппировки Фишера-Хеппа (денитрозирование), мы исследовали влияние мета-заместителя ароматического кольца на течение этой реакции в среде серной кислоты. В качестве объекта исследования были взяты нитрозамины строения:

м - X -  $C_6H_4N(NO)CH_3$  (где X = H,  $CH_3$ ,  $OCN$ , OH). Для исключения обратной реакции  $\sim$ -нитрозирования (2) и последующего C-нитрозирования (3) при проведении спектрофотометрических измерений в систему вводилась мочевины либо сульфаминовая кислота, которые разлагали нитрозоний-катион. Поэтому схема превращения нитрозаминов представляется следующей:



Однако, несмотря на присутствие избытка мочевины, при изучении денитрозирования указанного выше ряда соединений в среде серной кислоты, было обнаружено наличие соответствующих  $\pi$ -нитрозосоединений (рис.1).

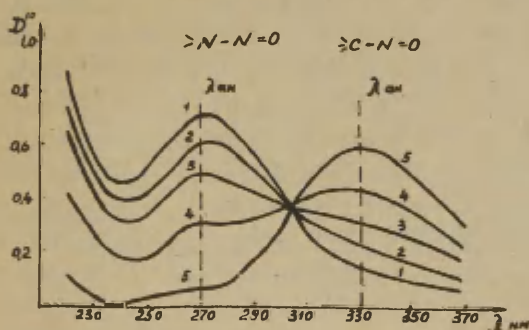


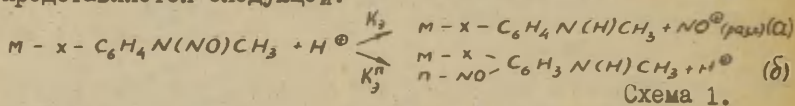
Рис 1. Спектры 4 - нитрозо - 3 - метил -  $\sim$  - метиланилина ( $\lambda_{max} = 330 \text{ nm}$ ), полученные в процессе перегруппировки 3 - метил -  $\sim$  - нитрозометиланилина ( $\lambda_{max} = 270 \text{ nm}$ ) с концентрацией  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ м/л}$  в среде серной кислоты (25%) в присутствии 0,1м/л мочевины.

Если превращение нитрозаминов протекает межмолекулярно, то количество мочевины, применяемой для связывания выделяющегося нитрозоний-катиона, должно было резко скакаться на выходах C-нитрозосоединения. Поэтому мы варьировали содержание мочевины в системе от 0,1 м/л до 1,5 м/л, что значительно превышало концентрацию нитроз-



аминов равную  $0,6 - 1,25 \cdot 10^{-4}$  м/л и предотвращало возможность межмолекулярного С-нитрозирования. Однако и в этих опытах неизменно наблюдалось образование соответствующего п - нитрозо - N - метиланилина; при этом особо важно отметить, что увеличение концентрации мочевины приводило к увеличению образования С - нитрозосоединения, что не имело бы места, если бы перегруппировка носила только межмолекулярный характер. Исключать возможность межмолекулярной перегруппировки также не следует. Ниже мы покажем, что направление реакции по межмолекулярной или внутримолекулярной схемам зависит от условий.

В тех случаях, когда в мета - положении ароматического кольца имелся электроноакцепторный заместитель (Cl, Br, COOH, NO<sub>2</sub>) либо п - положение было занято /7/, перегруппировка не наблюдалась, а имело место обычное денитрозирование. Интересно отметить, что Макмиллен и Ридд, проводя перегруппировку м - нитро - N - нитрозометиланилина в присутствии мочевины, также не обнаружили образования С - нитрозосоединения /8/. Учитывая вышеизложенное, схема превращения нитрозаминов, не имеющих электроноакцепторных заместителей в ароматическом кольце и имеющих свободное, стерически незатрудненное пара - положение, представляется следующей:



где:  $K_2$  - экспериментальная константа скорости денитрозирования;

$K_3$  - экспериментальная константа скорости перегруппировки.

Скорость превращения нитрозаминов описывается кинетическим уравнением следующего вида:

$$V_{общ} = K_{общ} [НА] = V + V_n = K_2 [НА] + K_3 [НА] \quad (1)$$

где:  $V_{общ}$  - общая скорость превращения нитрозаминов;

$K_{общ}$  - константа скорости превращения нитрозаминов;

$[НА]$  - текущая концентрация нитроамина;

$V$  - скорость денитрозирования;

$V_n$  - скорость перегруппировки.

В таблице 1 приведены данные, указывающие на справедливость кинетического уравнения (1).

Таблица 1

Значения констант скорости денитрозирования  $M - CH_3 - N$  - нитрозо -  $N$  - метиланилина, определенных для различных концентраций нитрозамина при  $H_0 = -1,57$ .

[НА] м/л	$K_{общ}$ сек <sup>-1</sup>	$K_a$ сек <sup>-1</sup>	$K_a''$ сек <sup>-1</sup>
$4 \cdot 10^{-4}$	$4,60 \cdot 10^{-4}$	$3,67 \cdot 10^{-4}$	$0,94 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$0,98 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$4,65 \cdot 10^{-4}$	$3,67 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$

Для нахождения значений  $K_a$  и  $K_a''$  были определены величины констант скоростей превращения нитрозаминов ( $K_{общ}$ ) в среде серной кислоты. Поскольку  $K_{общ} = K_a + K_a''$  (см. ур.1), то не составляло труда определить значения этих констант. Подобные расчеты были проделаны для ряда опытов, в которых варьировала концентрация серной кислоты. Отношение  $K_a''/K_a$  (степень внутримолекулярного превращения) определялось как отношение концентраций продуктов реакции С - нитрозосоединение к амину.

В таблице 2 и на рис.2 приведены полученные таким образом данные.

Анализируя эти результаты (табл. 2, рис.2), можно сделать вывод о том, что механизм превращения нитрозаминов определяется строением соединения и концентрацией кислоты. По мере увеличения концентрации кислоты (рис.2) реакция приобретает межмолекулярный характер и путь "а" (схема 1) является основным. При уменьшении концентрации кислоты роль внутримолекулярного превращения (путь "б") возрастает. Заместители существенно образом влияют на соотношение скоростей ( $K_a''/K_a$ ) этих реакций. По своему влиянию на степень внутримолекулярного превращения заместители располагаются следующим образом:  $OH > OCH_3 > CH_3 > H$ .

Таблица 2.

Значения констант скорости ( $K_{\text{общ}}$ ) и степени внутримолекулярного превращения ( $K_2^n/K_2$ ) нитрозаминов строения  $m-X-C_6H_4-N(NO)CH_3$  (где  $X = OH, OCH_3, CH_3, H$ ), полученные в среде серной кислоты различной концентрации.

OH			OCH <sub>3</sub>			CH <sub>3</sub>			H		
-H <sub>0</sub>	$K_{\text{общ}} \text{ сек}^{-1}$	$K_2^n/K_2$	-H <sub>0</sub>	$K_{\text{общ}} \text{ сек}^{-1}$	$K_2^n/K_2$	-H <sub>0</sub>	$K_{\text{общ}} \text{ сек}^{-1}$	$K_2^n/K_2$	-H <sub>0</sub>	$K_{\text{общ}} \text{ сек}^{-1}$	$K_2^n/K_2$
0,35	$6,4 \cdot 10^{-4}$	17,76	0,35	$3,0 \cdot 10^{-4}$	2,55	1,49	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,49	1,60	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,16
1,10	$19,7 \cdot 10^{-4}$	2,96	1,10	$9,3 \cdot 10^{-4}$	2,08	1,60	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,33	2,05	$5,2 \cdot 10^{-4}$	0,09
1,42	$40,9 \cdot 10^{-4}$	2,36	1,60	$36,7 \cdot 10^{-4}$	1,30	1,72	$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,31	2,33	$15,6 \cdot 10^{-4}$	0,06
1,54	$43,6 \cdot 10^{-4}$	2,01	2,05	$94,2 \cdot 10^{-4}$	0,88	2,05	$32,3 \cdot 10^{-4}$	0,12	2,74	$63,8 \cdot 10^{-4}$	0,03
1,72	$65,2 \cdot 10^{-4}$	1,49	-	-	-	2,31	$121 \cdot 10^{-4}$	0,07	3,06	$161,0 \cdot 10^{-4}$	0,02

Значительная величина степени внутримолекулярного превращения (табл.2) для  $M - OH$  и  $M - OCH_3$  замещенных по сравнению с  $M - CH_3$  и  $M - H$   $\sim$  нитрозо -  $\sim$  метил-анилинами объясняется, по-видимому, созданием большей

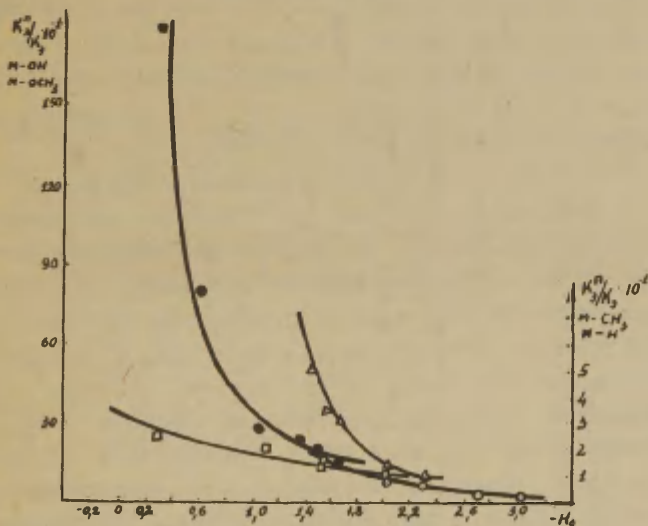


Рис 2. Влияние кислотности среды на степень внутримолекулярного превращения ( $K_9/K_8$ ) для нитрозаминов строения  $M - X - C_6H_4 \sim (NO) CH_3$  (где  $X = C_6H_3 - N - O$ ,  $OH - \bullet$ ,  $OCH_3 - \square$ ).

нуклеофильности пара - места совместным действием заместителей.

Таким образом, нами было установлено, что в зависимости от условий и влияния заместителей перегруппировка Фишера-Хеппа носит межмолекулярный либо внутримолекулярный характер. Внутримолекулярному превращению способствует уменьшение концентрации кислоты и активация пара-положения заместителями ароматического кольца.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные нитрозамины были получены обычным способом /9/ путем метилирования диметилсульфатом соответствующих аминов и последующим нитрозированием полученных  $\sim$  - метиланилинов.

Спектрофотометрические измерения проводились на спектрофотометре СФ-4 в термостатируемых кюветах различной толщины 1,4,10 мм при  $t = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Концентрация нитрозаминов в растворах кислот составляла 0,6 -  $1,25 \cdot 10^{-4}$  м/л. Для оценки кислотности среды была использована функция кислотности ( $H_0$ ) Гаммета. Все кинетические измерения проводились в среде серной кислоты, которая содержала 0,1 м/л сульфаминовой кислоты, либо 1 - 1,5 м/л мочевины; влияние их на кислотность среды не учитывалось. То обстоятельство, что все исследования проводили примерно в одинаковом интервале кислотности, а константы скорости превращения различным образом замещенных  $\sim$  - нитрозо- $\sim$  - метиланилинов по абсолютной величине имеют существенное отличие, позволяет допустить, что обнаруженные закономерности не могут быть изменены вследствие влияния мочевины либо сульфаминовой кислоты.

При спектрофотометрическом исследовании механизма перегруппировки жирноароматических нитрозаминов констатировались продукты реакции С-нитрозосоединения. Для всех соединений были синтезированы соответствующие п-нитрозосоединения и сняты их спектры поглощения в кислоте. Во всех случаях спектры продуктов реакции и синтезированных заведомо соответствующих п-нитрозосоединений имели одинаковый характер. На этом основании можно предположить, что прочие изомеры С-нитрозосоединений отсутствовали. Учитывая частичное наложение спектров исходных нитрозаминов на спектры конечных продуктов, расчет  $K_{\text{обн}}$  проводился по формуле:

$$K_{\text{обн}} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{d_0 - d_\infty}{d_0 - d_\infty}$$

где:  $d_0$  - начальная плотность нитрозамина;



$\alpha_x$  - плотность в данный момент времени;

$\alpha_{\infty}$  - плотность в конце реакции.

Точность измеренных констант ( $K_{\text{общ}}$ ) составляла 0,5 - 7%. Приведенные выше константы скорости реакций являются средними арифметическими величинами по результатам двух повторных опытов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К.К.Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, Изд. инлит, Москва, 1959 г., стр. 505.
2. М.Д.С.Дьюар, Сб. Теоретическая органическая химия, Изд. Инлит, Москва, 1963 г.
3. W.N.White, J.R.Klink, D.Lazdens, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2024 (1961).
4. O.Fischer, *Ber.*, 45, 1098 (1912).
5. J.Hauben, *Ber.*, 46, 3984 (1913).
6. P.W.Nebez, H.Rauscher, *Ann.*, 550, 182 (1943).
7. Е.Ю.Беляев, Б.А. Порай-Кошиц, Реакционная способность органических соединений, 1, вып. 2, 204 (1964).
8. W.Macmillen, T.H.Reade, *J. Chem. Soc.*, (L), 1929, 585.
9. E.Späth, O.Brunez, *Ber.*, 58, 522 (1925).

УДК 547.551.42:541.127

On the Structure and Reactions of Aromatic Diazo-  
compounds. XLV. The Influence of the Structure and  
Medium on the Character of Fischer-Hepp Rearrangement.

T.I. Aslápovskaja, E.I. Beljaev, V.P. Kumarev  
and B.A. Porai-Koshits

Siberian Institute of Technology, Krasnoyarsk;  
Leningrad Lensoviet Institute of Technology, Leningrad.

Received June 7, 1968.

S u m m a r y

The Fischer-Hepp rearrangement of the nitrosoamines with general formula  $m\text{-x-C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{CH}_3$ , where  $x=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  and  $\text{OH}$  has been studied in the sulfuric acid by the spectrophotometric method at  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . For the studying of the migration mechanism of the nitrosogroup the urea has been added to the reaction mixture. The concentration of latter being 0,1; 1,0; 1,5 mole/l while concentration nitrosoamines being only  $0,6 \pm 1,2 \cdot 10^{-4}$  mole/l. The presence of the urea prevented from the migration of nitrosogroup on the intermolecular mechanism because of the decomposing of  $\text{NO}^+$ . In spite of the presence of the urea for the N-nitroso-N-methylanilines in the reaction product the corresponding p-nitroso-N-methylaniline has been discovered. It is interesting that the higher was the concentration of the urea the higher was the intermolecularity. If X is electron withdrawing substituent or the acid concentration increased, the intramolecularity  $K_i^n / K_e$  decreases or is absent quite (fig. 2, table 2). Thus, the Fischer-Hepp rearrangement is intramolecular in some conditions.

This result permits to think that the Dewar's theory of the  $\pi$ -complexes in N-aromatic rearrangements is more correct as the existence of the cyclic transition state (Hughes) for N-nitrosoamines is impossible. Nevertheless the fact of the formation only of the p-nitrosocompounds in our experi-

ments permits to consider the presence of o-isomer as a proof of the intramolecularity (Dewar) to be uncorrect. Apparently the formation of o-or- p-isomer is defined by the electrophility of the migrating group (compare N-nitroamine and N-nitrosamine rearrangements).

# ПРОТОНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АЗУЛЕНА В ВОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

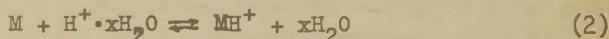
Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Э.Э.-Ю.Варьенд  
Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа  
г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 25 апреля 1968 г.

В ряде работ высказана точка зрения, согласно которой функция кислотности  $H_R$  лучше других функций кислотности описывает активность протонов ( $a_{H^+}$ ) в водных растворах сильных кислот<sup>1-3</sup>. Это уникальное свойство приписывается функции кислотности

$$H_R^1 = H_R - \lg a_{H_2O} = -\lg a_{H^+} \frac{f_{RON}}{f_{R^+}} \quad (I)$$

исходя из предположения, что отсутствует специфическая сольватация как  $RON$  так и у  $R^+$  (т.е.  $f_{RON} \approx f_{R^+}$ )<sup>1-3</sup>. Однако не исключено, что неионизованные арилкарбинолы ( $RON$ ) все же дают водородные связи со средой<sup>4</sup> (и тогда, следовательно,  $f_{RON} \neq f_{R^+}$ ). Поэтому измерение функции кислотности  $H_R$  с индикаторами, не содержащими гидроксильной группы, является весьма актуальной задачей. Такие индикаторы ( $M$ ) протонируются согласно уравнению



Положение равновесия (2) описывается функцией кислотности  $H_M$

$$H_M = pK_{MH^+} - \lg \frac{[MH^+]}{[M]} = -\lg a_{H^+} \cdot \frac{f_M}{f_{MH^+}} \quad (3)$$

Ввиду предполагаемого отсутствия специфической сольватации как у  $M$ , так и у  $MH^+$   $f_M \approx f_{MH^+}$ . Легко заметить, что

$$H_{R'} - H_M = \lg \frac{f_M}{f_{MH^+}} \frac{f_{R^+}}{f_{RON}} \quad (4)$$

Если  $f_M = f_{RON}$  и  $f_{MH^+} = f_{R^+}$ , тогда  $H_{R'} = H_M$ .

В принципе индикаторами  $M$  могут служить все слабые основания, при протонизации которых по (2) отсутствуют эффекты специфической сольватации. По литературным данным к таким слабым основаниям относятся: диарил-олефины<sup>5</sup>, производные 1,3,5-тригидроксибензола<sup>6</sup> и азулены<sup>4,7</sup>. Из них диарилолефины оказались нестабильными в водной серной кислоте<sup>5</sup>. Что касается производных 1,3,5-тригидроксибензола, то пока по-видимому еще не ясно в какой степени они подвержены специфической сольватации в водной серной кислоте<sup>2,6,8</sup>. Поэтому нам казалось, что азулен и его производные являются наиболее подходящими индикаторами для измерения функции кислотности  $H_M(3)$ .

Протонизация азулена и его производных в системе  $H_2O-HClO_4$  исследовалась Лонгом и Шульзом<sup>4</sup>. Они<sup>4</sup> установили, что

а) I-метилазулен, азулен, I-хлоразулен, и I-цианазулен протонируются на атом углерода, находящегося в положении I (или 3); •

б) указанные основания (I-метилазулен, азулен, I-хлоразулен и I-цианазулен) имеют  $I,9 > \frac{d \lg [M]/[MH^+]}{dH_0} > I,6$  или в первом приближении  $d \lg [M]/[MH^+] \approx d H_R$

Однако Лонг и Шульзе подчеркивают<sup>4</sup>, что индикаторное отношение вышеупомянутых азуленов  $I = \frac{[MH^+]}{[M]}$  точно не описывается уравнением



$$\lg \frac{[MH^+]}{[M]} = pK_{MH^+} - H_R' \quad (5)$$

из-за специфической сольватации неионизованной формы арилкарбинолов (RON) использованных для измерения исходной функции кислотности<sup>2</sup>

$$H_R = pK_{a_{RON}} + \lg \frac{[RON]}{[R^+]} \quad (6)$$

С другой стороны Дено<sup>7</sup> обнаружил, что в водной серной кислоте индикаторное отношение азулена (I) определяется уравнением (5), т.е.  $-d \lg I = d H_R'$ .

В настоящей работе измерены значения индикаторного отношения  $I = \frac{[MH^+]}{[M]}$  в зависимости от состава системы

$H_2O-H_2SO_4$  для следующих индикаторов: 4,6,8-триметилазулен, I-метилазулен, азулен, I-хлоразулен, I,3-дихлоразулен и I-цианазулен.

### Экспериментальная часть

I-Метилазулен, I-хлоразулен, I,3-дихлоразулен и I-цианазулен синтезировались исходя из азулена (фирмы Schuchardt, München) по описанным в литературе методикам<sup>9,10</sup>. 4,6,8-триметилазулен был синтезирован исходя из ацетона и цикlopentadiена по методике Гафнера<sup>11</sup>. Азулен (Schuchardt) и синтезированный 4,6,8-триметилазулен очищались двухкратной перекристаллизацией из этилового спирта. I-Метилазулен очищался методом жидкостной хроматографии<sup>9</sup>. I-Хлоразулен очищался сублимацией при 40°C (0,5 мм ртут.) I,3-Дихлоразулен очищался сублимацией при 50°C (0,5 мм ртут.) и после этого перекристаллизовался из петroleйного эфира. I-Цианазулен очищался многократной сублимацией при 70°C (0,5 мм ртут.).

Идентификация полученных препаратов осуществлялась путем сопоставления т.пл. и электронных спектров поглощения со соответствующими литературными данными (см.

Таблица I

Максимумы в спектрах поглощения использования производных азулена  
(растворитель: вода)

4, 6, 8 - Триметилазулен

Измерено нами:

$\lambda_{\max}$	244	284	288				343	
$\epsilon_{\max}$	27850	45500	43500				5250	

По данным работы<sup>4</sup>

$\lambda_{\max}$	246	285,5	290,5			333	346	
$\epsilon_{\max}$	21200	35000	32900			3200	3800	

Измерено нами:

I - Метилазулен

$\lambda_{\max}$	235	275	277				345	
$\epsilon_{\max}$	14200	39900	42000				3920	

По данным работы<sup>4</sup>

$\lambda_{\max}$	239	274	278,5				345	361
$\epsilon_{\max}$	15200	42000	48300				3750	1750

## Продолжение таблицы I

Азулен

Измерено нами:

$\lambda_{\max}$	234	273	278			325	337	
$\epsilon_{\max}$	16000	45900	40600			3600	4100	

по данным работы<sup>4</sup>

$\lambda_{\max}$	235	274	280			325	338,5	
$\epsilon_{\max}$	18500	52900	47300			3300	4400	

Измерено нами:

I - Хлоразулен

$\lambda_{\max}$	235	275	279	283	288	334,5	343	
$\epsilon_{\max}$	16360	33200	38000	34200	30100	3450	4060	

по данным работы<sup>4</sup>

$\lambda_{\max}$	236	274,5	279,5	284,5	290	335	344	360
$\epsilon_{\max}$	14400	30500	38000	32000	28500	2800	3450	2100

## I,3 - Дихлоразулен

Измерено нами (растворитель: вода)

$\lambda_{\max}$	215	235	285				350	365
$\epsilon_{\max}$	9920	17000	38500				4440	4060

Измерено нами (растворитель: н-гептан)

$\lambda_{\max}$	238	287	293	337	344	351	360,5	369
$\epsilon_{\max}$	183000	47200	36800	4150	4920	6730	4270	7450

По данным работы<sup>10</sup> (растворитель: н-гептан)

$\lambda_{\max}$	239	287	293	337	344	352	361	369
$\epsilon_{\max}$	17000	40700	31600	2880	3800	6460	3470	7950

## I - Цианазулен

Измерено нами:

$\lambda_{\max}$	230		283,5	289	295	336,5	345,5	361
$\epsilon_{\max}$	21000		43850	41000	51700	5180	5370	7000

по данным работы<sup>4</sup>

$\lambda_{\max}$	232	280	285	290	296	337	346	362
$\epsilon_{\max}$	22000	32900	42700	40700	53000	4800	5200	7050

табл. I и 2).

Таблица 2  
Температуры плавления использованных производных азулена

Соединение	Температура плавления (°C)	
	Измерено нами	По литературным данным
4,6,8-Триметил-азулен	80,5-80,8	81-82 <sup>II</sup>
I-Метилазулен	2I	Синее масло <sup>9,12</sup>
Азулен	99,4-99,6	98 <sup>II</sup> , 98-99 <sup>I3</sup> 98,5-99 <sup>I2</sup>
I-Хлоразулен	около -3	Синее масло <sup>10,13</sup>
I,3-Дихлоразулен	90,4-90,7	87-88 <sup>10,13</sup>
I-Цианазулен	51,8-52,6	54-55 <sup>9</sup>

Растворы серной кислоты приготавливались весовым способом исходя из дистиллированной воды и концентрированной серной кислоты марки "х.ч.", точная концентрация которой устанавливалась весовым титрованием по  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>14</sup> И использованные для спектральных измерений растворы индикаторов приготавливались также весовым способом. Для этого к водному раствору серной кислоты прибавлялось рассчитанное количество стандартного раствора соответствующего индикатора в воде (I-метилазулен, азулен, I-хлоразулен, I-цианазулен) или в этаноле (4,6,8-триметилазулен, I,3-дихлоразулен). В приготовленных растворах содержание этанола было в пределах 0,3-0,5% по объему. Стандартные растворы в этаноле применялись ввиду незначительной растворимости 4,6,8-триметилазулена и I,3-дихлоразулена в воде. Влияние присутствующего в растворе этанола на положение равновесия (2) и на спектры поглощения 4,6,8-триметилазулена и I,3 дихлоразулена не велико и вряд ли выхо-



лит за пределы случайных ошибок эксперимента. Такой вывод был сделан при сравнении результатов измерений, выполненных с растворами, приготовленными исходя из водных и этанольных стандартных растворов I-метилазулена и I-хлоразулена.

Ультрафиолетовые спектры поглощения азулена и его производных измерялись на спектрофотометре СФ-4. Использовались термостатированные ( $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) кюветы с толщиной слоя  $d = 5$  см. В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены спектры поглощения I-метилазулена и I,3-дихлоразулена.

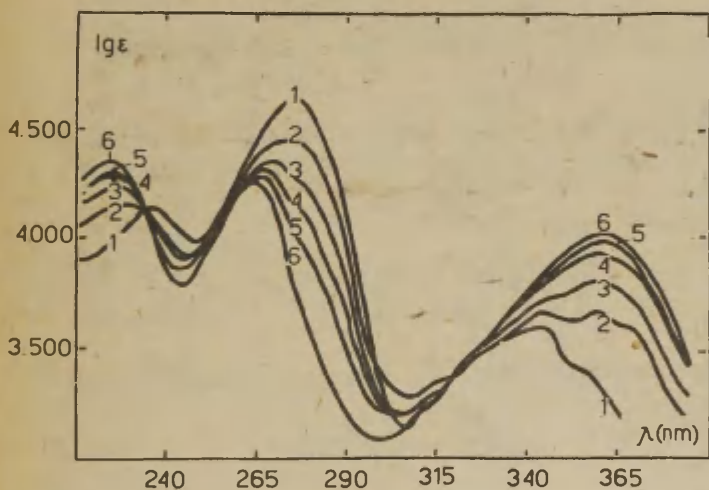


Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения I-метилазулена в водных растворах серной кислоты при темп.  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ .

- |                                    |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 - $\text{H}_2\text{O}$           | 4 - 18,91% $\text{H}_2\text{SO}_4$ |
| 2 - 11,99% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 5 - 21,99% $\text{H}_2\text{SO}_4$ |
| 3 - 15,87% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 6 - 27,94% $\text{H}_2\text{SO}_4$ |

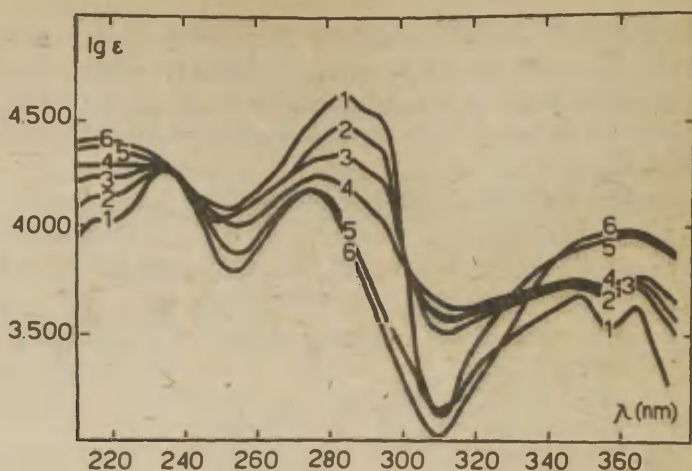


Рис.2. Ультрафиолетовые спектры поглощения 1,3-дихлоразулена в водных растворах серной кислоты при темп.  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

- |                                    |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 - $\text{H}_2\text{O}$           | 4 - 61,23% $\text{H}_2\text{SO}_4$ |
| 2 - 53,28% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 5 - 69,95% $\text{H}_2\text{SO}_4$ |
| 3 - 57,40% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 6 - 77,41% $\text{H}_2\text{SO}_4$ |

Индикаторное отношение  $I$  вычислялось по уравнению

$$I = \frac{[\text{MH}^+]}{[\text{M}]} = \frac{\epsilon_{\text{M}} - \epsilon_{\text{x}}}{\epsilon_{\text{x}} - \epsilon_{\text{MH}^+}} \quad (7)$$

где  $\epsilon_{\text{M}}$  и  $\epsilon_{\text{MH}^+}$  - молярные коэффициенты поглощения неионизованной (M) и ионизованной ( $\text{MH}^+$ ) форм индикатора соответственно, а  $\epsilon_{\text{x}}$  - молярный коэффициент поглощения смеси M и  $\text{MH}^+$  форм индикатора. Вычисление значений  $I$  по (7) проводилось при 3-4 разных длин волны вблизи главного максимума поглощения неионизованного индикатора (около 280 нм). Средние арифметические значения  $I$  приве-

Таблица 3

Значения индикаторного отношения I (7) азулена и некоторых его производных в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ )

% $\text{H}_2\text{SO}_4$	log I	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	log I
4,6,8-Триметилазулен		Азулен	
0,20	-1,101	4,50	-1,519
0,50	-0,716	10,85	-0,899
0,81	-0,523	13,68	-0,601
1,00	-0,401	15,50	-0,467
1,40	-0,233	16,92	-0,333
1,70	-0,150	19,94	-0,092
2,02	-0,072	21,32	-0,004
2,50	+0,050	22,72	+0,209
3,04	+0,160	22,83	+0,146
3,99	+0,326	24,21	+0,298
4,99	+0,479	25,63	+0,423
8,02	+0,895	28,63	+0,792
11,99	+1,236	32,24	+1,022
17,08	+1,487	36,74	+1,395
		43,44	+1,632
I-Метилазулен		I-Хлоразулен	
5,10	-1,350	26,15	-0,816
9,92	-0,578	33,51	-0,296
11,74	-0,293	36,97	-0,011
14,51	+0,014	39,38	+0,417
18,70	+0,338	42,82	+0,857
21,22	+0,607	47,10	+1,220
26,73	+1,156	52,23	+1,649

Продолжение таблицы 3

% $H_2SO_4$	log I	% $H_2SO_4$	log I
I,3-Дихлоразулен		I - Цианазулен	
47,05	-I,350	55,34	-I,852
5I,24	-0,606	57,95	-0,865
53,98	-0,332	62,87	-0,099
55,94	-0,043	65,93	+0,I28
57,40	+0,II6	69,74	+0,672
59,23	+0,32I	75,I8	+I,075
6I,23	+0,556	78,93	+I,800
63,80	+0,9I2		
69,95	+I,500		

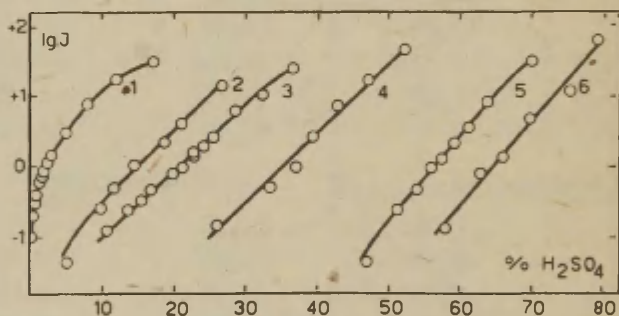


Рис.3. Зависимость  $lg I$  некоторых производных азулена от концентрации серной кислоты при температуре  $25 \pm 0,2^\circ C$

1 - 4,6,8- триметилазулен; 2 - I-метилазулен;  
3 - азулен; 4 - I-хлоразулен; 5 - I,3-ди-  
хлоразулен; 6 - I-цианазулен

Для проверки обратимости исследуемого равновесия готовился раствор индикатора в водной серной кислоте такой концентрации, которая обеспечивала бы практически полную протонизацию индикатора. Через несколько минут этот раствор разбавлялся холодной дистиллированной водой до концентрации серной кислоты, при которой практически весь индикатор находится в непротонизованной форме. По спектрам поглощения было установлено, что после разбавления в растворах содержалось (в М форме) не менее 98% от взятого количества индикатора. Такой проверке подвергались все использованные индикаторы.

### Обсуждение результатов

Путем сопоставления полученных значений  $\lg I$  (см. табл.3) с функциями кислотности  $H_O^{I5}$  и  $H_R^{I6}$  установлено, что протонизация рассматриваемых азуленов не описывается этими функциями кислотности (см. табл.4). Так для использованных индикаторов значения  $-\frac{d \lg I}{d H_O}$  и

$-\frac{d \lg I}{d H_R}$  варьируются в пределах 0,80-1,43 и 0,62-1,08

соответственно. Следовательно, наши данные (табл.3) не подтверждают вывод Дено и др.<sup>7</sup> о том, что протонизация азулена в системе  $H_2O - H_2SO_4$  описывается функцией кислотности  $H_R'$ , т.е. что  $d \lg \frac{[MH^+I]}{[MI]} \approx -d H_R$ , (см. табл.4 и рис.4).

Ввиду вышесказанного нами вычислены численные значения функции кислотности  $H_M$  (3), описывающие протонизацию исследованных производных азулена в водной серной кислоте. Для этого использовалась стандартная процедура вычисления функции кислотности из значений  $I$  (см.табл.3) описанная в работах<sup>15,16</sup>. Исходной точкой при этом служило значение  $\chi_{H^+} = +1,03 = H_M$  в 1,00%  $H_2SO_4$  (по весу). Это значение  $H_R$  вычислено нами по данным работ<sup>17,18</sup>. Выбор указанного стандарта объясняется тем, что в раз-



Таблица 4

Протонизация производных азилена

Индикатор	Значение при $I = 1,00$				$\frac{d \lg I}{d H_O}$	$-\frac{d \log I}{d H_{R'}}$
	вес % $H_2SO_4$	$-H_O^{15}$	$-H_{R'}^{16}$	$-H_M$		
4,6,8-Три- метилазу- лен	2,3	-0,43	-0,74*	-0,63	1,1	1,08*
I-Метил- азулен	15,1	0,83 0,36**	1,29	1,10	1,43 1,6**	0,86
Азулен	20,8	1,24 0,92** 1,24***	1,96 2,09***	1,65	1,32 1,9** 1,63***	0,74 0,96***
I-Хлоразу- лен	35,4	2,22 1,80**	3,90	3,05	1,23 1,8**	0,70
I,3-Дихлор- азулен	56,4	4,03	7,38	5,43	0,94	0,62
I-Цианазу- лен	64,3	5,06 4,59**	9,12	6,35	0,80 1,8**	0,68

\* Эти значения  $H_R$ , вычислены по данным работ<sup>17,18</sup>.\*\* Данные Лонга и Шульз<sup>4</sup>, полученные в системе  $H_2O - HClO_4$ \*\*\* Вычислено по данным Дено и др.<sup>7</sup>

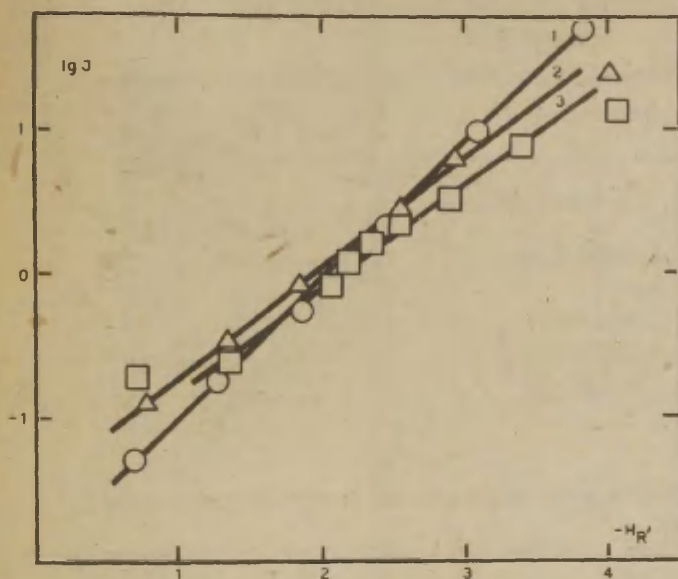


Рис.4. Зависимость  $\lg I$  азулена от функции кислотности  $H_R'$ <sup>16</sup>.

- 1 - по данным Дено<sup>7</sup> при  $\lambda = 352$  нм  
 2 - по нашим данным при  $\lambda = 280$  нм  
 3 - по нашим данным при  $\lambda = 350$  нм

бавленных растворах серной кислоты численные значения всех функций кислотности должны совпадать (см.рис.5) и следовательно весьма вероятно, что там  $\frac{f_{ROH}}{f_{R^+}} = \frac{f_M}{f_{MH^+}}$

Таким путем из данных приведенных в табл.3 для 4,6,8-триметилазулена получено  $pK_{MH^+} = +0,63$ , что и было принято за основу при вычислении значений  $pK_{MH^+}$  других индикаторов (см.табл.5). Как видно из рис.3 в пределах

Таблица 5

Значения  $pK_{MH^+}$  некоторых производных  
азулена в системе  $H_2O - H_2SO_4$  при  
 $25,0 \pm 0,2^\circ C$

Индикатор	$pK_{MH^+}$ в $H_M$ шкале
4,6,8-Триметилазу- лен	+0,63
I-Метилазулен	-1,10
Азулен	-1,65
I-Хлоразулен	-3,05
I,3-Дихлоразулен	-5,43
I-Цианазулен	-6,35

использованного ряда индикаторов постулат Гамметта<sup>19</sup>

$$\frac{f_{M_1}}{f_{M_1H^+}} = \frac{f_{M_1}}{f_{M_2H^+}}$$

выполняется достаточно хорошо (зависи-  
мости  $I = \varphi(\%H_2SO_4)$  в первом приближении параллельны  
друг с другом в сравниваемых между собой растворах кислоты).  
Поэтому можно считать, что при переходе от одного индикато-  
ра к другому разность  $pK_{M_1H^+} - pK_{M_2H^+}$  определялось с  
погрешностью  $\pm 0,01 - \pm 0,08$ .

В табл.6 представлены значения  $H_M$ , вычисленные по  
(3). При сравнении  $H_M$  с другими существующими функциями  
кислотности (см.рис.5) видно, что  $H_M$  заметно отличается  
от  $H_R$ , (это и следовало бы ожидать имея в виду данные  
из табл.4). Из этого вытекает (4), что

$$\frac{f_M}{f_{MH^+}} \neq \frac{f_{ROH}}{f_{R^+}}. \text{ Следовательно, если } \frac{f_{ROH}}{f_{R^+}} = 1^2, \text{ то}$$

$$\frac{f_M}{f_{MH^+}} \neq 1. \text{ С этой точки зрения особенно интересно}$$

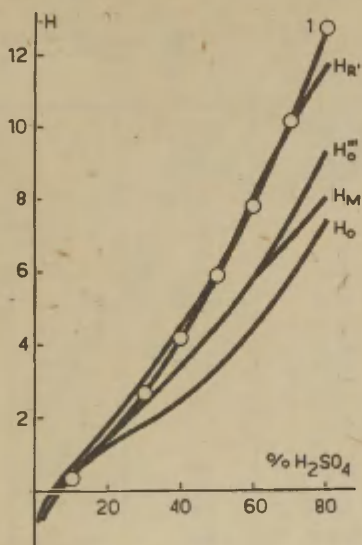


Рис.5. Функции кислотности ( $H$ ) в водных растворах серной кислоты:

$I - H_R$ , вычислена по данным работ<sup>17,18</sup>,  $H_R$  - по данным Дено<sup>16</sup>,  $H_O''$  - измерена при помощи третичных аминов<sup>20</sup>,  $H_M$  - измерена нами при помощи азуленов,  $H_O$  - измерена при помощи первичных ароматических аминов<sup>15</sup>.

отметить, что в области  $I-60\% \text{H}_2\text{SO}_4$  (по весу) с точностью эксперимента  $H_M = H_O''$ . Функция кислотности  $H_O''$  описывает протонизацию третичных ароматических аминов (В)<sup>20</sup>. Согласно Тафту<sup>21</sup> несовпадение функции кислотности  $H_R$  и  $H_O''$  можно объяснить специфической сольватацией протонизованной формы ( $BH^+$ ) третичных ароматических аминов. При этом обна-

Таблица 6

Значения функции кислотности  $H_M$  водной серной кислоты  
при  $25 \pm 0,2^\circ C$

вес % $H_2SO_4$	$H_M$	Используй- ванный индикатор*	вес % $H_2SO_4$	$H_M$	Используй- ванный индикатор*
1	+1,03	I	40	-3,50	4
2	+0,70	I	42	-3,71	4
3	+0,48	I	45	-4,00	4
5	+0,14	I, 2	47	-4,17	4, 5
8	-0,29	I, 2	50	-4,55	4, 5
10	-0,51	I, 2	52	-4,88	5
12	-0,82	2, 3	55	-5,26	5
14	-1,02	2, 3	57	-5,50	5
16	-1,21	2, 3	60	-5,85	5, 6
18	-1,40	2, 3	62	-6,09	5, 6
20	-1,58	2, 3	65	-6,44	5, 6
22	-1,82	2, 3	67	-6,67	5, 6
25	-2,06	2, 3	70	-7,00	6
27	-2,21	3, 4	72	-7,12	6
30	-2,50	3, 4	75	-7,57	6
32	-2,69	3, 4	77	-7,80	6
35	-3,00	4	80	-8,15	6
37	-3,21	4			

\* I - 4,6,8-триметилазулен, 2 - I-метилазулен, 3 - азулен, 4 - I-хлоразулен, 5 - I,3-дихлоразулен, 6-I-цианазулен.

ружено, что частица  $BH^+$  гидратирована с I-7 молекулами воды ( $R_3NH \cdot nH_2$ )<sup>20,21</sup>. Если распространить эту точку зрения и на азулены (поскольку  $H_M = H_O''$  до 60%  $H_2SO_4$ ), тогда придется признать, что протонизованная форма азулена



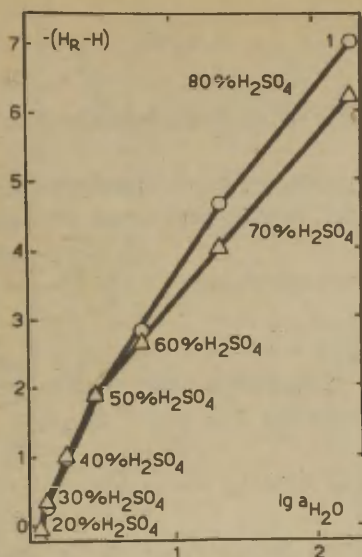


Рис. 6. Отношения между значениями  $\lg a_{H_2O}$  и  $H_R - H_M$  (1) а также  $\lg a_{H_2O}$  и  $H_R - H_O^m$  (2) в водных растворах серной кислоты при 25°C.

(или его производных) подвергается специфической гидратации в водной серной кислоте. При определении числа молекул воды ( $m$ ), гидратирующих частицу  $MH^+$ , обнаружено, что  $M$  зависит от состава системы вода - серная кислота (принципиально такая же картина наблюдается и в случае функции кислотности  $H_O^m$ , см. рис. 6). В первом приближении в случае производных азулена  $m > 4$  до 50%  $H_2SO_4$  (по весу),  $m = 2$  в интервале 50-70%  $H_2SO_4$  и  $m = 1$  в интервале 70-80%  $H_2SO_4$ .

Однако следует отметить спорность исходного положения, что  $\frac{f_{RON}}{f_{R^+}} = 1^{4,22}$ . В работе Бойда<sup>22</sup> приведены данные

о численных значениях  $f_{R_1OH}$  ( $R_1OH$  - трифенилкарбинол)

$\frac{f_{R_2^+}}{f_{T\ddot{A}^+}}$ , где  $R_2^+$  - три-(*p*-метоксифенил)метил катион

и  $T\ddot{A}^+$  - ион тетраэтиламмония. Комбинируя указанные коэффициенты активности, можно вычислить отношение

$$\frac{f_{R_1OH} \cdot f_{T\ddot{A}^+}}{f_{R^+}}. \text{ В первом приближении } \frac{f_{R_1OH} \cdot f_{T\ddot{A}^+}}{f_{R_2^+}} = \frac{f_{ROH}}{f_{R^+}} \quad (8)$$

поскольку в системе вода - серная кислота  $f_{T\ddot{A}^+} \approx I^{16,22}$  и постулат Гамметта<sup>19</sup> применим к ряду индикаторов-арилкарбинолов<sup>2,17</sup>. После подстановки (8) в (4) имеем

$$\lg \frac{f_M}{f_{MH^+}} = H_{R^+} - H_M + \lg \frac{f_{R_1OH} \cdot f_{T\ddot{A}^+}}{f_{R^+}} \quad (9)$$

и следовательно (3) может быть переписано в виде

$$\lg a_{H^+} = -H_{R^+} - \lg \frac{f_{R_1OH} \cdot f_{T\ddot{A}^+}}{f_{R_2^+}} = -H_M - \lg \frac{f_M}{f_{MH^+}} \quad (10)$$

В табл.7 представлены численные значения  $\lg \frac{f_M}{f_{MH^+}}$  (9) и

$\lg a_{H^+}$  (10). Из этих данных видно (см.табл.7), что вычис-

ленные на основе допущения (8) значения  $f_M/f_{MH^+}$  в интервале 0-50%  $H_2SO_4$  действительно достаточно близки к единице. В первом приближении это может быть интерпретировано в качестве признака отсутствия специфической сольватации как у неионизованной так и у ионизованной форм производных азулена. (см.(3)). Из вышесказанного следует, что в рамках сделанных допущений функцию кислотности  $H_M$  можно рассматривать как меру активности протонов в сильноокислых средах. Нами вычислены также значения  $\lg a_{H^+}$  с учетом отклонений  $f_M/f_{MH^+}$  от единицы (см.табл.7). Полученные (на основе индикаторов - производных азулена) значения  $\lg a_{H^+}$  достаточно близки к значениям  $\lg a_{H^+}$  вычисленным

Таблица 7

Зависимость величин  $\lg \frac{f_M}{f_{MH^+}}$  (9) и  $-\lg a_{H^+}$  (10) от состава системы  
вода - серная кислота

$\% H_2SO_4$ по весу	$-H_R^{16}$	$-H_M$	$\lg f_{R_1OH}^{22}$	$\lg \frac{f_{R_2}^{+22}}{f_{TSA^+}}$	$\lg \frac{f_M}{f_{MH^+}}$	$\lg a_{H^+}$ (10)	$\lg a_{H^+}^{22}$
4,82	0,06	-0,14	0,15	0	-0,05	-0,09	-
9,62	0,62	+0,42	0,34	+0,02	+0,12	+0,30	0,50
19,03	1,62	1,50	0,37	+0,04	+0,21	1,29	1,50
29,1	2,99	2,40	0,73	-0,12	+0,26	2,14	2,74
40,0	4,55	3,50	0,83	+0,20	-0,42	3,92	4,23
50,5	6,10	4,60	0,73	-0,32	-0,45	5,05	5,82

Бойдом<sup>22</sup> исходя из функции кислотности  $H_-$  (см. табл. 7).

## В ы в о д ы

1. Предложен ряд индикаторов - производных азулена для исследования кислотности сильнокислых сред.

2. Протонизация азулена и его производных в водных растворах серной кислоты не описывается функцией кислотности  $H_{R'}$  (как это предполагалось ранее<sup>7</sup>).

3. На основе измерения равновесной протонизации азулена и некоторых его производных предложена соответствующая функция кислотности  $H_M$ . Приведены численные значения  $H_M$  для 1-80%  $H_2SO_4$  (по весу).

4. Обсуждены некоторые возможные причины несовпадения функции кислотности  $H_M$  и  $H_{R'}$ .

Авторы выражают глубокую благодарность А.Е.Шилову и А.И.Толмачову за предоставление циклопентадиена и азулена.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Yates, Canad. J. Chem. 42, 1239 (1964).

2. Н.К.Дено, Современные проблемы физической органической химии, "Мир", Москва, стр.427 (1967).

3. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений. Изд. Тартуского госуниверситета, Тарту, 2, вып.3(5), 381 (1965).

4. F.A. Long, J. Schulze, J. Am. Chem. Soc., 86, 327, (1964).

5. N.C. Deno, P.T. Groves, G. Saines, J. Am. Chem. Soc., 81, 5790, (1959).

6. A.J.Kresge, G.W.Barry, K.R.Charles, Y.Chiang, J. Am. Chem. Soc., 84, 4343, (1962).
7. N.C.Deno, J.Bollinger, N.Friedman, K.Hafer, J.D.Hodge J.J.Houser, J. Am. Chem. Soc., 85, 2998, (1963).
8. W.M.Schubert, R.H.Quacchia, J. Am. Chem. Soc., 84, 3778 (1962)
9. K.Hafner, C.Bernhard, Ann. 625, 108 (1959).
10. A.G.Anderson, et al. J. Am. Chem. Soc., 75, 4980 (1953).
11. K.Hafner, Ann. 618, 140 (1958).
12. М.Гордон, Усп. хим., 22, 948 (1953).
13. W.Treibs, W.Kirchhof, W.Ziegenbein, Fortsch. Chem. Forsch., 3, 2, 334-410, (1955).
14. К.Бабко, И.В.Пятинский, Количественный анализ, Изд. хим. лит., Москва, 491 (1956).
15. М.И.Винник, Усп. химии, 35, 1922 (1966).
16. N.C.Deno, Survey of Progress in Chemistry, Acad. Press. New York 2, 155, (1964).
17. E.M.Arnett, R.D.Bushick, J. Am. Chem. Soc., 86, 1564 (1964).
18. W.F.Qiaque, E.W.Hormung, J.E.Kunzler, T.R.Rubin, J. Am. Chem. Soc., 82, 62 (1960).
19. L.P.Hammett, A.J.Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932).
20. E.M.Arnett, G.W.Mach, J. Am. Chem. Soc., 86, 2671 (1964).
21. R.W.Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., 82, 2965 (1960).
22. R.H.Boyd. J. Am. Che. Soc., 85, 1555 (1963).



# The Protonation of Azulenes in Aqueous Sulphuric Acids

T.Rodima, Ü.Haldna, E.Varjend  
Chemistry Department, Tartu State University  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received April 25, 1968.

## S u m m a r y

A set of six suitable substituted azulenes of progressively weaker basicity (4,6,8-trimethylazulene, 1-methylazulene, azulene, 1-chloroazulene, 1,3-dichloroazulene and 1-cyanoazulene) have been prepared. Their ionization curves have been determined in aqueous sulphuric acids by spectrophotometric method. These show rather good overlap and parallelism for successive indicators, enabling the  $pK_a$  values of the indicators to be determined by direct stepwise comparison. It was found that the protonisation of derivatives of azulene did not follow the  $H_R$  acidity function. Using calculated  $pK_a$  values and measured ionization ratios, values of acidity function for hydrocarbons,  $H_M$ , have been obtained for aqueous solutions up to 80% sulphuric acid. The  $H_M$  function decreases less rapidly than  $H_R$ , in this range, being close to corresponding values of  $H_O''$  function up to 60% sulphuric acid. Some probable reasons for the difference between  $H_M$  and  $H_R$ , are discussed.

СЛАБЫЕ ОСНОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ.  
РОЛЬ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ\*

Ю.Л. Халдна

Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа  
г. Тарту, Эст. ССР.

Поступило 20 мая 1968 г.

О Г Л А В Л Е Н И Е

стр.

1. Кислотно-основное взаимодействие. . . . .	490
2. Функции кислотности, коэффициенты активности и сольватация индикаторов. . . . .	493
3. Классификация слабых оснований на основе сольва- тационных эффектов при их протонизации. . . . .	516
4. Новая интерпретация для функции кислотности $H_0$ . . . . .	531

---

\* От редакции:

Обзорная статья Ю.Л. Халдна была написана в начале 1967 г. и охватывает литературу до второй половины 1966г. Задержка публикации связана с тем, что эта статья была представлена для публикации в редакцию журнала "Успехи Химии" и отказ напечатать ее поступил только в мае 1968г.

Редколлегия считает, что материал, изложенный в статье Ю.Л. Халдна, представляет достаточный интерес, одновременно не освещен в обобщенном виде на страницах советских журналов. Поэтому было решено опубликовать эту статью в настоящем сборнике несмотря на то, что отдельные ее места уже успели несколько устареть.

РЕДКОЛЛЕГИЯ.

## І. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

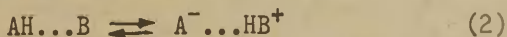
Современные взгляды на природу кислот и оснований берут свое начало из теории Бренстеда-Лоури<sup>1-4</sup>. Что касается представлений Льюиса<sup>5,6</sup> и Усановича<sup>7,8</sup> о т.н. обобщенных кислотах и основаниях, то они оказались слишком общими. Поэтому современная теория кислот и оснований была вынуждена сохранить понятия кислоты и основания для более узкого круга реагентов: кислота — электроноакцепторный реагент, водород которого участвует в равновесной реакции с основанием<sup>9</sup>; основание — электронодонорный реагент, обладающий сродством к протону<sup>9</sup>. Электроноакцепторные вещества, в равновесных реакциях которых с основаниями не участвует водород, предложено называть кислотоподобными веществами<sup>9-11</sup>, однако в литературе их часто называют также льюисовскими или же апротонными кислотами<sup>12,13</sup>.

В настоящее время общепринято, что схема кислотно-основного процесса, постулированная Бренстедом и Лоури в 1923 г.<sup>1-4</sup>,



не полностью отражает истинный его механизм<sup>9,10</sup>. В действительности реакция между кислотой и основанием не сводится только к переходу протона от кислоты к основанию. Сперва кислота (АН) и основание (В) образуют комплекс (АН...В) за счет водородной связи между водородом кислоты и электронодонорным атомом основания<sup>15-18</sup>. Во многих случаях протолитическая реакция преимущественно и ограничивается этой начальной стадией комплексообразования<sup>9,10,14,19</sup>. Поэтому такой процесс носит название "незавершенное кислотно-основное взаимодействие"<sup>14</sup>. Следовательно, образование водородных связей рассматривается не только как вспомогательная, переходная ступень при кислот-

но-основном взаимодействии, облегчающая переход протона от кислоты к основанию<sup>15-18</sup>, но и как один из самостоятельных видов этого взаимодействия<sup>9,10,14</sup>. Положение протона в водородном мостике является еще дискуссионным вопросом. Во многих работах<sup>20-39</sup> обсуждалась возможность существования двух минимумов на кривой потенциальной энергии водородной связи. Такое представление привлекалось с целью объяснить причину появления в колебательных спектрах водородной связи двух максимумов поглощения<sup>25,32-38</sup>. Кроме того в неводных средах обнаружено, что рост силы кислоты не сопровождается постепенным смещением инфракрасных полос поглощения взаимодействующего с ней основания<sup>39</sup>. Из этого вытекает, что в этих условиях по-видимому имеет место равновесие.



и не происходит постепенного перемещения положения протона вдоль оси водородной связи<sup>9,39</sup>.

Несколько иная картина наблюдается в случае инфракрасных спектров ацетона и 2-бутанона в водных растворах дейтеро-серной кислоты (см. рис. I): по мере роста концентрации  $\text{D}_2\text{SO}_4$  происходит уменьшение частоты валентных колебаний карбонильной группы указанных кетонов<sup>40</sup>. Этот факт может быть интерпретирован как результат плавного перемещения положения протона вдоль оси O—O или существования нескольких минимумов на кривой потенциальной энергии водородной связи.

В благоприятных условиях (сильные протолиты, сольватация, высокая диэлектрическая постоянная) кислотно-основное взаимодействие не останавливается на стадии образования продукта присоединения  $\text{A} - \text{H} \dots \text{B}$  и происходит передача протона от кислоты к основанию, в результате чего основание протонируется. Эта вторая стадия протолитической реакции называется по Н.А.Измайлову завершенным кислотно-основным взаимодействием<sup>14</sup>. При этом образовавшиеся ионы могут находиться в растворе либо в свободном виде, либо

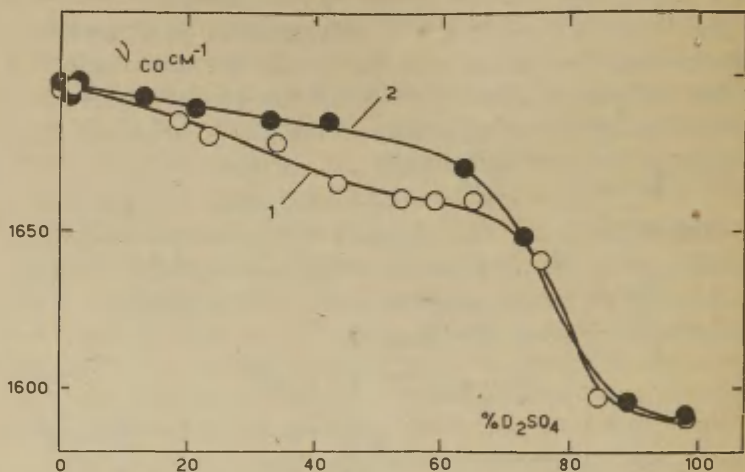
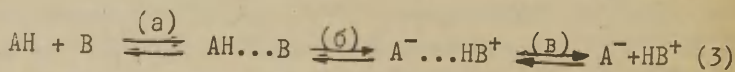


Рис. I. Зависимость частоты валентных колебаний карбонильной группы ( $\nu_{CO}$ ) ацетона (1) и 2-бутанона (2) от концентрации  $D_2SO_4$  в системе  $D_2O - D_2SO_4$

же в виде ионных пар<sup>I4</sup>. Таким образом, весь кислотно-основной процесс может быть отражен следующей схемой<sup>I4,4I</sup>,



где а - незавершенное кислотно-основное взаимодействие (т.е. образование продукта присоединения за счет водородной связи), б - завершенное кислотно-основное взаимодействие (ионизация основания) и в - диссоциация на свободные ионы. Иногда ионные пары разделяются еще на "тесно" и "рыхло" связанные. В последних ионы отделены друг от



друга сольватной оболочкой<sup>9,42</sup>.

Следует подчеркнуть, что разные методы исследования снабжают нас информацией о разных стадиях кислотно-основного процесса (3). Так из электронных спектров поглощения определяется соотношение  $([B] + [AH...B]) / ([A^-...HB^+] + [HB^+])$  или же  $([AH] + [AH...B]) / ([A^-...HB^+] + [A^-])$ . Электротехнические методы<sup>12,13</sup> и криоскопия<sup>12,13</sup> позволяют определить соотношение  $([B] + [AH...B] + [A^-...HA^+]) / [HB^+]$  или же  $([AH] + [AH...B] + [A^-...HB^+]) / [A^-]$ . Результаты, полученные посредством других применяемых до сих пор методов исследования (ЯМР, дифференциальные теплоты растворения, растворимость, распределение исследуемого основания между двумя несмешивающимися жидкими фазами и т.д.) в общем случае еще труднее связать с отдельными стадиями кислотно-основного процесса (3). Константы, характеризующие отдельные стадии протолитического равновесия (3), могут быть определены из данных спектрофотометрии, кондуктометрии и т.д., только при наличии дополнительной информации о частицах, присутствующих в растворе. Важным источником этой информации является сопоставление результатов, полученных при изучении одной и той же протолитической реакции разными физико-химическими методами.

## 2. ФУНКЦИЯ КИСЛОТНОСТИ, КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И СОЛЬВАТАЦИЯ ИНДИКАТОРОВ

Для количественного рассмотрения кислотно-основного равновесия (3) в разных сильноокислых средах необходима шкала кислотности, отражающая протонодонорные свойства среды. Эта проблема встала уже в работах Ганча<sup>43-46</sup>. Первое ее решение было предложено Гамметтом, сформулировавшим понятие функции кислотности<sup>47</sup>. Согласно Гамметту<sup>46-51</sup> функцией кислотности  $H_z$  называется эмпирическая функция

$$H_z \equiv pK_{a_{B^z}} + \lg \frac{[B^z]}{[BH^{z+1}]} \quad (4)$$

измеряемая при помощи ряда индикаторов  $B_1^z, B_2^z \dots B_n^z$

При этом принималось, что протонизация всех используемых индикаторов идет согласно схеме Бренстеда (I) и, следовательно, по электронным спектрам поглощения без осложнений определяется соотношение  $[B_i^z]/[B_n^{z+1}]$  <sup>47,48</sup>. Константа основности  $K_{a_{B_i^z}}$  основания  $B_i^z$ , являющегося наиболее сильным основанием в ряду  $B_1^z, B_2^z \dots B_n^z$ , вычислялось при условии  $pH = H_z$ . Значение  $pK_{a_{B_i^z}}$  устанавливалось уже путем сопоставления отношений  $[B_i^z]/[B_1^{z+1}]$  и  $[B_2^z]/[B_2^{z+1}]$  в растворах кислоты одной и той же концентрации:

$$pK_{a_{B_2^z}} = pK_{a_{B_1^z}} + \lg \frac{[B_1^z]}{[B_1^{z+1}]} - \lg \frac{[B_2^z]}{[B_2^{z+1}]} + \lg \frac{f_{B_1^z} \cdot f_{B_2^{z+1}}}{f_{B_1^{z+1}} \cdot f_{B_2^z}} \quad (5)$$

При этом принимается, что  $\lg \frac{f_{B_1^z} \cdot f_{B_2^{z+1}}}{f_{B_1^{z+1}} \cdot f_{B_2^z}} = 0$

или в обобщенном виде <sup>9,46-51</sup>:

$$\frac{f_{B_1^z}}{f_{B_1^{z+1}}} = \frac{f_{B_2^z}}{f_{B_2^{z+1}}} = \dots = \frac{f_{B_n^z}}{f_{B_n^{z+1}}} \quad (6)$$

В дальнейшем полученное таким образом значение  $pK_{a_{B_i^z}}$  используется как для вычисления шкалы  $H_z$  по (3) так и для определения значения  $pK_a$  следующего индикатора ( $B_3^z$ ). В целях сведения к минимуму случайных ошибок эксперимента индикаторы  $B_1^z, B_2^z \dots B_n^z$  выбираются так, чтобы <sup>46-48</sup>

$$|pK_{a_{B_i^z}} - pK_{a_{B_{i+1}^z}}| \leq 1.5$$

Поскольку уравнение (3) выведено исходя из схемы Бренстеда (I), то для  $K_{a_{B_i^z}}$  мы имеем:

$$K_{a_{B^z}} = \frac{a_{B^z} \cdot a_{H^+}}{a_{BH^{z+1}}} \quad (7)$$

комбинируя (4) и (7) мы получим:

$$H_z = -\lg a_{H^+} \frac{f_{B^z}}{f_{BH^{z+1}}} = -\lg h_z \quad (8)$$

Если отношение  $f_{B^z}/f_{BH^{z+1}}$  для всех использованных индикаторов приравнивается к единице, как это сделано в работах М.И.Винника (для  $z=0$ )<sup>50,52</sup>, то

$$H_0 = -\lg a_{H^+} \quad (9)$$

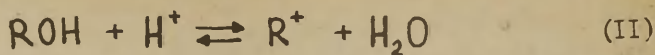
Функция кислотности  $H_0$  ( $z=0$ ) измерена во многих средах. В обзорах М.А.Паула и Ф.А.Лонга<sup>48</sup> (1957г.), Н.Дино<sup>49</sup> (1964г.) и М.И.Винника<sup>50</sup> (1966г.) приведены соответствующие ссылки на оригинальные работы и численные значения  $H_0$  для ряда систем. При измерении  $H_0$  индикаторами служили главным образом замещенные нитроанилины<sup>48-50</sup>.

Функция кислотности  $H_-$  ( $z=-1$ ) измерена как в кислых, так и в щелочных средах<sup>53,54</sup>. В первом случае в качестве индикаторов использовались анионы цианкарбокислот<sup>54</sup>. Значения функции кислотности  $H_-$  в водных растворах серной кислоты приведены в табл. I.

В 1932-1946гг. функция кислотности  $H_0$  была единственной доступной универсальной мерой кислотности сильно-кислых сред. В 1946 г. Вестгеймер и Хараш сформулировали новую функцию кислотности

$$H_R \equiv pK_{a_{RON}} + \lg \frac{[RON]}{[R^+]} \quad (10)$$

для определения которой использовался ряд индикаторов - арилкарбинолов<sup>12,55-57</sup>. Было установлено, что протонизация этих т.н. вторичных оснований описывается схемой<sup>9,12,55-57</sup>.



М.И.Винник высказал мнение, что в водных растворах сильных кислот арилкарбинолы образуют наряду с ионами  $\text{R}^+$  также протонизованные частицы типа  $\text{ROH}_2^+$ <sup>58</sup>. Однако результаты соответствующего спектрофотометрического исследования не подтверждают этого<sup>57</sup>. Поэтому константа основности для арилкарбинолов имеет вид:

$$K_{a_{\text{ROH}}} = \frac{a_{\text{ROH}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{R}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{I2})$$

и следовательно,

$$\text{H}_R = -\lg h_R = -\lg \frac{a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{ROH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{R}^+}} \quad (\text{I3})$$

Разные авторы обозначали эту функцию кислотности  $\text{H}_R$  (I0) неодинаково<sup>9,13</sup>: Голд<sup>57</sup>, Пауль<sup>48</sup> и Лонг<sup>48</sup> -  $\frac{1}{2}$ , Дино (до 1959 г.)<sup>59</sup> -  $\text{C}_0$ . Соотношение между  $\text{H}_R$  и  $\text{H}_0$  дается уравнением<sup>9</sup>

$$\text{H}_R = \text{H}_0 + \lg a_{\text{H}_2\text{O}} - \lg \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{ROH}}}{f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{R}^+}} \quad (\text{I4})$$

Величина  $\lg \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{ROH}}}{f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{R}^+}}$  равна нулю в разбавленных водных растворах кислот и растет довольно резко при увеличении концентрации кислоты. Например, в 90%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеем

$$\lg \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{ROH}}}{f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{R}^+}} = +4,84 \quad 49$$

Принципиально такие же изменения отношения коэффициентов активности  $\frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{C}}}{f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{CH}^+}}$  обнаружены и при сопоставлении величин  $[\text{C}]/[\text{CH}^+]$  ряда

других слабых органических оснований (азулены, 1,3,5-тригидроксibenзол и его производные, индол и его производные и т. д. <sup>87,88,103,133</sup> (см. ниже)) с функцией кислотности Гамметта  $H_0$ . Таким образом было выяснено,

что постулат Гамметта (6) неприменим к индикаторам, относящимся к одной и той же группе зарядности ( $\alpha = 0$ ), но к разным типам оснований. В то же время  $H_0$  нередко использовалась в качестве меры активности протонов (9) при исследовании скоростей и равновесий реакций, с участием основания другой химической природы по сравнению с индикаторами (B), при помощи которых измерялась  $H_0$  <sup>48-51,60</sup>. Так, например, константа основности основания C, протонизирующегося согласно схемы (I) может быть выражена через  $H_0$ :

$$pK_{ac} = H_0 - \lg \frac{[C]}{[CH^+]} + \lg \frac{f_B \cdot f_{CH^+}}{f_{BH^+} \cdot f_C} \quad (15)$$

Если B и C имели одинаковый заряд (в смысле  $\alpha = 0$ ), тогда обычно принималось  $\lg f_B \cdot f_{CH^+} - \lg f_{BH^+} \cdot f_C$  равной нулю ввиду отсутствия более точной информации <sup>51</sup>. В такой ситуации стало актуальной задачей изучение коэффициентов активности  $f_B, f_{BH^+}, f_C, f_{CH^+}, f_{CON}, f_{E^+}$  и т.д. в зависимости от концентрации присутствующей кислоты. Измерение коэффициентов активности неионизованных форм индикаторов ( $f_B, f_C, f_{CON}$  и т.д.) может быть осуществлено либо по растворимости, либо по коэффициенту распределения <sup>14,51,52</sup>. Если значение коэффициента активности  $f_B$  определяется в растворе кислоты, где рассматриваемое основание (B) уже заметно протонизируется (т.е.

$\frac{[B]}{[BH^+]} \leq 100$ ), тогда этот фактор тоже учитывается введением соответствующей поправки в формулы для вычисле-



ния коэффициента активности  $f_B$  <sup>51,52</sup>. Величина вводимой поправки вычисляется исходя из допущений <sup>51,52</sup>, что а) протонизация исследуемого основания описывается схемой Бренстеда (I) и, б) изменение отношения  $[B]/[BH^+]$  исследуемого основания определяется функцией кислотности Гамметта  $H_0$ . Следует однако подчеркнуть, что повидимому эти допущения не всегда соответствуют действительности (см. ниже). При определении значений  $f_B, f_c, f_{\text{ном}}$  и т.д. по растворимости предполагают, что нерастворившийся осадок индикатора представляет собой неионизованную форму. Он находится в равновесии с той же формой индикатора в растворе. Тогда коэффициент активности дается уравнением <sup>14,51,52</sup>:

$$f_B = \frac{S_0}{[B]} \quad (16)$$

где  $S_0$  - растворимость исследуемого вещества в стандартном состоянии, т.е. в воде, и  $[B]$  - концентрация неионизованной формы индикатора в данном растворе. В случае определения коэффициента активности методом распределения измеряется коэффициент распределения исследуемого основания между водной кислотой и несмешивающейся с ней органической фазой. Предполагается, что в последнем основании В находится только в виде неионизованной формы (I). Тогда

$$f_B = \frac{K_0}{K} \left( 1 + \frac{[BH^+]}{[B]} \right) \quad (17)$$

где  $K_0$  - коэффициент распределения между водой и органической фазой,  $K$  - коэффициент распределения между данным раствором кислоты и органической фазой,  $[BH^+]/[B]$  - соотношение ионизованной и неионизованной форм в водной кислоте, определяемое спектрофотометрически.

Коэффициент активности только лишь одного сорта ионов,

в том числе и  $\text{ВН}^+$ ,  $\text{R}^+$  и т.д., как известно не поддается измерению<sup>14,51</sup>. Поэтому было предложено определить отношения интересующих нас коэффициентов активности  $f_{\text{ВН}^+}$ ,  $f_{\text{R}^+}$  и т.д. и одного и того же т.н. стандартного иона<sup>51</sup>. При вычислений отношений типа (14) и (15) коэффициент активности общего стандартного иона сокращается. По ряду соображений (см. ниже) Бойд выбрал в качестве стандарта ион тетраэтиламмония ( $\text{ТЭА}^+$ )<sup>51</sup>. Исследуемые основания были превращены в соответствующие соли  $\text{I}, \text{I}, 2, 3, 3$ -пентацианпропена<sup>54</sup> ( $\text{ВН}^+ \bullet \text{ПЦП}^-$ ) и после этого измерялась растворимость этих солей в водных растворах кислот. Коэффициент активности соли  $\text{ВН}^+ \text{ПЦП}^-$  вычислялся по уравнению

$$f_{\pm} = \sqrt{f_{\text{ВН}^+} \cdot f_{\text{ПЦП}^-}} = \frac{[\text{ВН}^+ \cdot \text{ПЦП}^-]_0}{[\text{ВН}^+ \cdot \text{ПЦП}^-]} \quad (18)$$

где  $[\text{ВН}^+ \cdot \text{ПЦП}^-]_0$  и  $[\text{ВН}^+ \cdot \text{ПЦП}^-]$  - растворимости соли  $\text{ВН}^+ \cdot \text{ПЦП}^-$  в воде и в исследуемом растворе кислоты соответственно. Аналогично измерялась величина  $\sqrt{f_{\text{ТЭА}^+} \cdot f_{\text{ПЦП}^-}}$ . Отношение коэффициентов активности  $f_{\text{ВН}^+} / f_{\text{ТЭА}^+}$  дается тогда уравнением

$$\frac{f_{\text{ВН}^+}}{f_{\text{ТЭА}^+}} = \frac{f_{\text{ВН}^+} \cdot f_{\text{ПЦП}^-}}{f_{\text{ТЭА}^+} \cdot f_{\text{ПЦП}^-}} \quad (19)$$

На рис. 2 и 3 представлены зависимости  $f_{\text{В}}$  и  $f_{\text{ВН}^+} / f_{\text{ТЭА}^+}$  от концентрации кислоты в системе вода - серная кислота. Несмотря на то, что для некоторых веществ данные, полученные разными авторами, не совсем хорошо согласуются между собой<sup>51,61,62</sup>, можно сделать некоторые обобщения. Во-первых, оказалось, что рассматриваемые зависимости коэффициентов активности можно группировать исходя из химической природы соответствующих индикаторов. Так, например, коэффициенты активности неионизованных форм всех замещенных нитроанилинов падают при увеличении концентрации серной кислоты выше 30%. Во-вторых, данные о коэффициентах активности

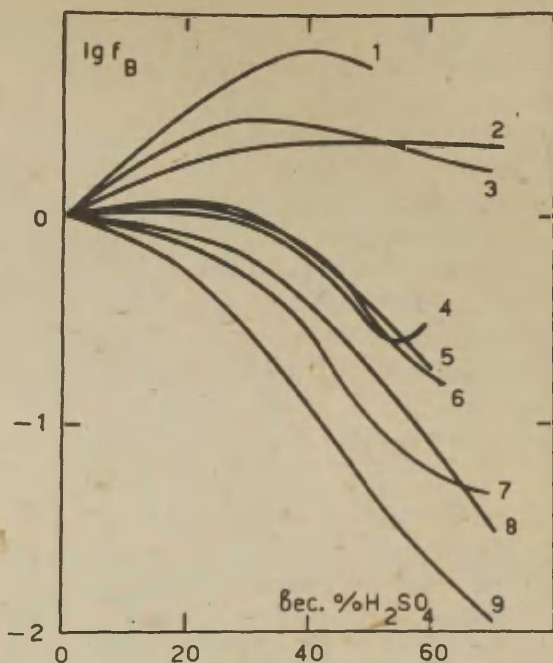


Рис.2. Зависимость  $f_B$  (I6), (I7) от концентрации кислоты в системе вода-серная кислота: 1-трифенилкарбинол<sup>5I</sup>, 2-бензол<sup>6I</sup>, 3-дифенилметан<sup>6I</sup>, 4- 2-нитроанилин<sup>52</sup>, 5- 2,6-дихлор-4-нитроанилин<sup>52</sup>, 6- 2,4-дихлор-6-нитроанилин<sup>52</sup>, 7- 6-бром-2,4-динитроанилин<sup>62</sup>, 8- 2,4-динитроанилин<sup>5I, 6I</sup>, 9- 2,4,6-тринитроанилин<sup>52</sup>.

неиснизированной<sup>5I, 52, 6I, 62</sup> и ионизованной форм рассматриваемых оснований дают нам возможность вычислить в первом приближении их отношения типа (I4), (I5). В табл. I приведены результаты такого рода расчета из работы Бойда<sup>5I</sup>, где,

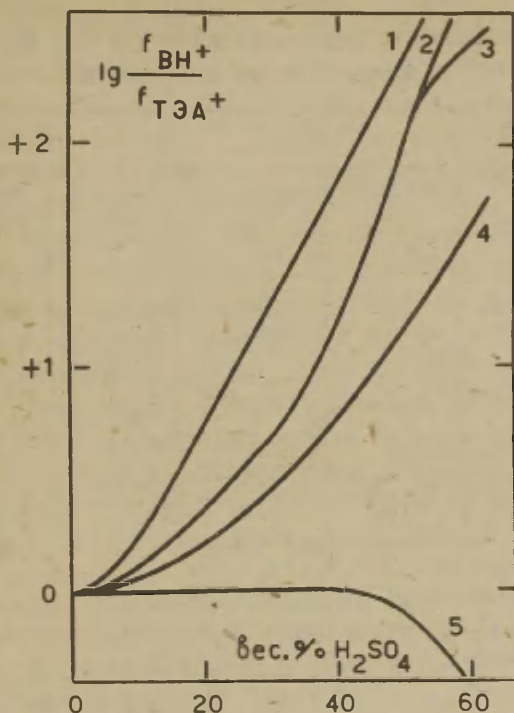


Рис.3. Зависимость  $f_{BH^+}/f_{TЭA^+}$  (I9) от концентрации кислоты в системе вода-серная кислота. Основание В: 1 - 4-нитроанилин, 2 - 4-хлоранилин, 3 - анилин, 4 - 3-нитроанилин, 5 - три-(п-метоксифенил)-карбинол ( $f_{R^+}/f_{TЭA^+}$ ).

исходя из функции кислотности  $H_-$ , вычислялись функции кислотности  $H_0$  и  $H_R$ . Однако точность таких расчетов не высока (см. табл. I).

Как видно из (5), (6), (8) и (I3)-(I5) при индикаторном методе измерения кислотности сильноокислых сред нас в первую очередь интересуют не коэффициенты активности всех

Таблица I

Результаты вычисления функции кислотности  $H_0$  и  $H_R$   
исходя из  $H_{54}$  и коэффициентов активности<sup>51</sup>

Вес % $H_2SO_4$	Исход- ная функция - $H_{54}$	- $H_0$		- $H_R$	
		экспер. <sup>50</sup>	вычисл. <sup>51</sup>	эксп- перим. <sup>49</sup>	вы- числ. <sup>49,51</sup>
5	-0,44	-	-	0,07	0,09
10	+0,09	0,43	0,50	0,72	0,96
20	0,99	1,10	1,01	1,92	2,22
30	1,96	1,82	1,63	3,22	3,77
40	2,93	2,54	2,37	4,80	5,17
50	3,91	3,41	3,01	6,60	7,27
60	4,90	4,51	4,01	8,92	9,29
70	6,21	5,92	5,19	11,5	11,9

участвующих в равновесии частиц в отдельности (т.е.  $f_{Bn+}$ ,  $f_B$  и т.п.). Более важно знать поведение отношения коэффициентов активности основания и сопряженной с ним кислоты (т.е.  $f_B/f_{Bn+}$ ,  $f_{R+}/f_{R0H}$  и т.д.). Рассмотрим теперь от каких факторов зависят интересующие нас коэффициенты активности и их отношения (6), (15).

В принципе каждая молекула, ионизованная или неионизованная, взаимодействует с другими молекулами в растворе дисперсионными силами, возникающими за счет частичного перекрывания электронных орбит этих частиц. Однако, как показали Дино<sup>63,64</sup> и Махгоуан<sup>65,66</sup>, энергия этого взаимодействия настолько мала (и к тому же не зависит от состава раствора), что практически не влияет на положение равновесия распределения или на растворимость. Поэтому можно согласиться с теми, кто считает, что это влияние не определяет ход зависимости коэффициентов активности от концентрации кислоты<sup>12,13,49</sup>.

Растворение какой-либо молекулы связано с необходимостью проделать "дырку" в растворе для ее размещения. Затрата энергии на это определяется согласно точке зрения некоторых авторов произведением объема растворяемой молекулы



на эффективное внутреннее давление раствора ( $V\Delta p$ )<sup>49,63,65,66</sup>. Однако, как следует из относительно постоянных значений константы Сеченова для водных растворов сильных кислот<sup>67</sup>, изменения внутреннего давления в этих системах небольшие. Несмотря на это, рассматриваемое явление может обладать заметным влиянием на коэффициенты активности больших молекул. Так, например, не исключено, что зависимость коэффициента активности трифенилкарбинола от состава раствора, изображенная на рис.2, определяется в значительной степени этим явлением.

Весьма вероятно, что энергия образования в растворе дырки молекулярного размера определяется более сложной функцией от размеров растворяемой молекулы чем выражение  $V\Delta p$ <sup>68</sup>. Но в отношениях  $f_v / f_{vH^+}$  и т.п. влияние этого фактора в первом приближении все же сокращается, так как изменение объема или других геометрических параметров молекулы при присоединении протона к ней незначительно<sup>49</sup>.

В случае ионов  $BH^+$ ,  $R^+$  и т.д. несомненно имеет место и электростатическое взаимодействие со средой. Дино<sup>61</sup> показал, что вклад этого фактора в соответствующие коэффициенты активности практически не зависит от концентрации присутствующей кислоты. Кроме того, величина органического катиона тоже не влияет на его коэффициент активности<sup>51,61</sup>. Поэтому в настоящее время считают, что фактор электростатического взаимодействия со средой не играет решающей роли в коэффициентах активности органических катионов<sup>12,49</sup>.

Наряду с перечисленными известен еще один вид взаимодействия между водными растворами сильных кислот и прибавленными к ним органическими соединениями. Это - специфическая сольватация исследуемых оснований и сопряженных с ними кислот за счет водородных связей со средой. Значительное влияние на формирование этой точки зрения сыграли работы по исследованию зависимости основности алифатических аминов от их строения<sup>69-71</sup>. Главным результатом этих работ является однозначный вывод о том, что протонизованные али-

фатические амины образуют водородные связи N-H...O с водой. Этот вывод подтвердился также для замещенных анилинов<sup>72-74</sup>. Хорошо известно, что образование водородных связей оказывается и на спектрах поглощения соответствующих частиц<sup>75</sup>. В табл.2 приведены данные о спектрах поглощения некоторых протонизованных анилинов<sup>76</sup>, подтверждающие вышесказанное. Аналогичные изменения в спектрах поглощения того же типа соединений наблюдались также в работах Гамметта<sup>47</sup> и Винника<sup>50,77</sup>. Образованием водородных связей можно объяснить и т.н. "эффекты среды" в спектрах ЯМР<sup>12, 49,78,79</sup>.

На основе вышеизложенного возник вопрос - все ли органические катионы образуют водородные связи со средой?. Особенно интересно было-бы получить ответ на этот вопрос в случае карбониевых ионов, так как из инфракрасной спектроскопии известно, что углеводороды весьма инертны при образовании водородных связей<sup>75,80</sup>.

Таблица 2

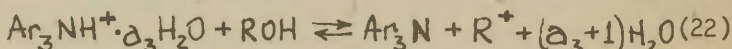
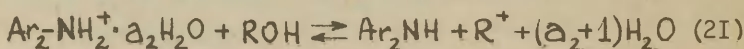
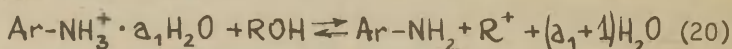
Зависимости молярного коэффициента поглощения ( $\epsilon$ )  
от растворителя<sup>76</sup>

Катион	$\lambda$ ммк	$\eta = \epsilon / (\epsilon \text{ в } 95\% \text{ H}_2\text{SO}_4)$			$\frac{\eta_{\text{макс.}}}{\eta_{\text{мин.}}}$
		76,6% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 23,4% H <sub>2</sub> O	39,4% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60,6% H <sub>2</sub> O	63,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,0% H <sub>2</sub> O 34,5% CH <sub>3</sub> COOH	
2,4-динитроанилин. •H <sup>+</sup>	235	I,36	-	0,74	I,84
4-хлор-2-нитроанилин. •H <sup>+</sup>	265	I,33	-	0,63	2,12
2,4-дихлоранилин. •H <sup>+</sup>	270	-	0,74	0,38	2,64
Трифенилметил <sup>+</sup>	434, 410	0,87	-	0,94	I,15
Азулен. •H <sup>+</sup>	352	0,91	I,01	0,87	I,16

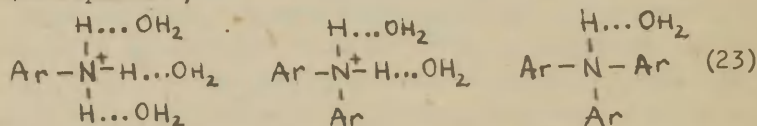
Этим легко объясняется и незначительная зависимость значений  $\frac{1}{\epsilon}$  для бензола, дифенилметана (см. рис. 2) и некоторых других углеводородов<sup>61</sup> от концентрации серной кислоты, обусловленная, по-видимому, изменением работы образования в растворе дырки молекулярного размера<sup>49</sup>. С целью изучения способности карбониевых ионов к образованию водородных связей, были сопоставлены спектры поглощения этих ионов в разных растворах кислот<sup>49,76</sup>. Оказалось, что эти спектры менее чувствительны к изменениям состава среды, чем спектры поглощения протонизованных анилинов (см. табл. 2). Аналогичные факты наблюдались и на примере спектров ЯМР<sup>49,78,79</sup>. Эти данные интерпретировались как указание на то, что карбониевые ионы в первом приближении не образуют водородных связей со средой<sup>49,76</sup>. В связи с этим выдвигалось представление о значительной делокализации<sup>заряда</sup> в карбониевых ионах<sup>49,81,82,83</sup>. Расчеты, выполненные методом молекулярных орбит, не противоречат такому заключению<sup>82,84,85</sup>. Но скоро было замечено, что коэффициент активности маленького иона  $\text{NO}^+$  обнаруживает такую же зависимость от концентрации серной кислоты как и коэффициенты больших карбониевых ионов ( $\text{R}^+$ )<sup>59</sup>. Этот факт рассматривался как серьезный аргумент против гипотезы о делокализации заряда в карбониевых ионах<sup>12</sup>. На самом деле это не опровергает гипотезу о делокализации заряда, так как ион  $\text{NO}^+$  может не образовывать водородных связей из-за отсутствия у него протонов. Нам кажется, что к образованию водородных связей со средой способны только те органические катионы, которые имеют в своем составе протоны, несущие значительный положительный заряд. Бойд<sup>51</sup>, Иетс<sup>86</sup> и ряд других авторов<sup>49,87-90</sup> придерживаются по-видимому, такой же точки зрения, хотя и не сформулировали ее. Так принято считать, что ионы  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  и т.д. в первом приближении не образуют водородных связей с водными растворами кислот<sup>12,49,51</sup>. Это подтверждается также близкими значениями коэффициентов активности ионов  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5$  и  $(\text{n-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{C}^+$  в системе вода-серная кислота<sup>51</sup> (см. рис. 3).

На этой почве у Тафта возникла идея объяснить разницу  $H_R - H_0 + \lg a_{H_2O}$  (I4) особенностями гидратации соответствующих индикаторов и их протонизованных форм<sup>9I</sup>.

Это было в 1960 году, когда весьма разумно было допустить что эта разница (I4) определяется при любых концентрациях кислоты в основном только лишь гидратацией протонизованных нитроанилинов, использованных для измерения  $H_0$ . При этом учитывалась возможность, что гидратация этих гамметтовских индикаторов зависит от того, являются ли они первичными, вторичными или третичными аминами:



Числа гидратации  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  определялись по зависимости  $H_R - H_0$  от  $\lg a_{H_2O}$ <sup>9I</sup>, (см. рис. 4). Оказалось, что  $a_1 = 3$ ,  $a_2 = 2$  и  $a_3 \leq 0,7$ . Исходя из этих значений  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$ , гидратацию протонизованных гамметтовских индикаторов (нитроанилинов) можно представить следующим образом<sup>9I</sup>;



После появления работ Бойда<sup>5I</sup> (в 1963 году) и Халдна<sup>62</sup> (в 1966 году) применимость такого подхода к гидратационным явлениям при протонизованных нитроанилинов следует ограничить с индикаторами, имеющими  $pK_a \gg -3$  по  $H_0$  шкале и водными растворами, содержащими до  $\sim 50\%$  серной кислоты. Эти ограничения вытекают из требования практического постоянства коэффициентов активности  $f_b$ ,  $f_{ROH}$  и  $f_{R^+}$ <sup>9I</sup> (см. рис. 2). Что касается численных значений  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$ , а также схемы (23) то в общем они тоже зависят от концентрации кислоты<sup>9I</sup>. Но несмотря на это, вплоть

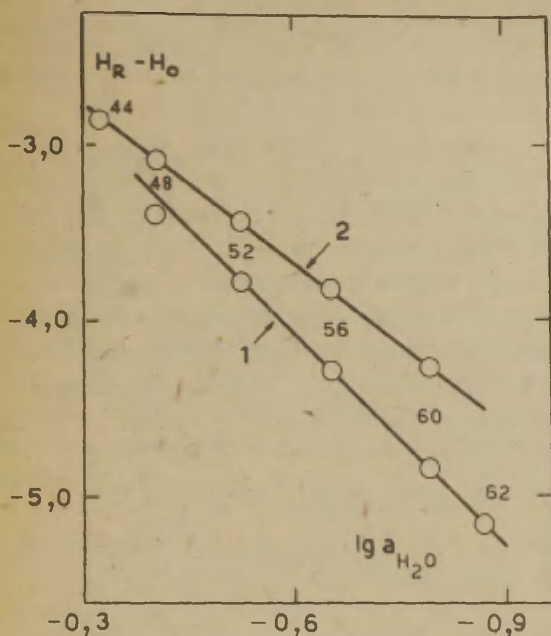
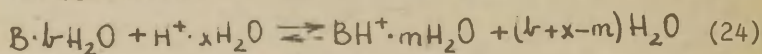


Рис.4. Зависимость  $H_R - H_O$  (4), (10) от  $\lg a_{H_2O}$  в водных растворах серной кислоты  $H_2SO_4$ :  
 1 - функция кислотности  $H_O$  измерена с 2,4-дихлор-6-нитроанилином, наклон  $a_I + I = 4$ ;  
 2 - функция кислотности  $H_O$  измерена с п-нитродифениламином, наклон  $a_2 + I = 3$ .  
 Цифры между кривыми показывают процентное содержание (вес.) серной кислоты в растворе.



до концентрированных растворов серной кислоты первичные амины больше гидратированы, чем вторичные или третичные в тех же условиях. Из этого следует, что функции кислотности, измеренные первичными аминами ( $H^I$ ) и третичными аминами ( $H^III$ ) не должны совпадать при  $a_{H_2O}^0 \leq 0,9$ , где можно ожидать, что  $|H^III_0| > |H^I_0|$ . Этот вывод подвергался экспериментальной проверке Арнеттом и Махом<sup>92</sup>. На самом деле оказалось, что  $|H^III_0| > |H^I_0|$  (см. рис. 5), как это и предполагалось на основе работы Тафта<sup>91</sup>. Поэтому работу Арнетта и Маха<sup>92</sup> можно считать ярким доказательством правильности представлений о гидратации протонизованных гамметтовских индикаторов в зависимости от их строения. Следовательно, сущность реакции протонизации многих гамметтовских индикаторов (нитроанилинов) может быть теперь отражено уравнением<sup>13,93-100</sup>



Основность основания В (24) характеризуется тогда соответствующей константой основности<sup>93,94,99</sup>

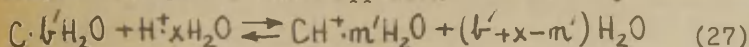
$$K_{a_B} = \frac{a_{B \cdot l \cdot H_2O} \cdot a_{H^+ \cdot x \cdot H_2O}}{a_{BH^+ \cdot m \cdot H_2O} \cdot a_{H_2O}^{l+x-m}} \quad (25)$$

и в выражение для кислотности среды входит также активность воды<sup>93-96</sup>.

$$h_0 = a_{H^+ \cdot x \cdot H_2O} \cdot a_{H_2O}^{m-l-x} \cdot \frac{f_{B \cdot l \cdot H_2O}}{f_{BH^+ \cdot m \cdot H_2O}} \quad (26)$$

Из этого выражения для  $h_0$  (26) следует, что функция кислотности Гамметта  $H_0$  не может больше рассматриваться как универсальная мера кислотности сильнокислых сред, отражающая только лишь активность протонов в данной среде. Несмотря на это, теперь уже очевидное обстоятельство, некоторые авторы до сих пор пользуются функцией кислотности  $H_0$  при определении констант основности оснований С, отличающихся по своему химическому строению от гамметтовских инди-

каторов, использованных для измерения  $H_0$ . В таких случаях следовало бы учитывать возможные различия в соответствующих гидратационных эффектах<sup>93,94,99,100</sup>.



и

$$K_{a_c} = \frac{[C \cdot b' H_2O]}{[C H^+ m' H_2O]} \cdot \frac{h_{0(B)}}{a_{H_2O}^{m-b-(m'-b')}} \cdot \frac{\prod [C \cdot b' H_2O] \prod [B H^+ m H_2O]}{\prod [C H^+ m' H_2O] \prod [B \cdot b H_2O]} \quad (28)$$

где  $[C \cdot b' H_2O] / [C H^+ m' H_2O]$  - отношение концентраций соответствующих форм основания (индикаторное отношение)  $C$ , определяемое спектрофотометрическим методом;  $h_{0(B)}$  - кислотность среды, измеренная индикаторами типа  $B$ , (26); отношением коэффициентов активности в (28) на основе вышеизложенного пренебрегают. Если теперь  $m-b \neq m'-b'$ , то производная (4)

$$\frac{d \lg \frac{[C \cdot b' H_2O]}{[C H^+ m' H_2O]}}{d H_0(B)} = w \quad (29)$$

не равняется единице ( $H_{0(B)}$  - функция кислотности, измеренная индикаторами типа  $B$  (24)). Только при условии  $m-b = m'-b'$ ,  $w = 1$  в (29) и полученное значение константы основности  $K_{a_c}$  (28) действительно относится к шкале кислотности  $H_{0(B)}$ . Таких примеров, где  $w \neq 1$  в настоящее время очень много и часть из них будет рассмотрена ниже. Поэтому Арнетт<sup>12</sup> высказал пожелание чтобы вновь сообщаемые значения  $pK_{a_c}$  сопровождалось бы соответствующими сведениями о величине  $w$ . Кажущая широкая применимость функции кислотности Гамметта  $H_0$  в значительной мере обусловлено именно отсутствием в соответствующих работах данных о значениях  $w$ .

Перед исследователями, столкнувшимся со случаями когда  $w \neq 1$  (29), неизбежно вставал вопрос о том, как все же дать количественную характеристику основности таких оснований, для которых  $m-b \neq m'-b'$  в (28). На первый взгляд кажется, что

ответ на этот вопрос может быть весьма простым: следует только учесть эту разницу в гидротационных эффектах рассматриваемых оснований, т.е. определить величину  $m - b - (m' - b')$  (28) и тогда уже по (28) вычислить значения  $K_a$ . Однако в рассматриваемых растворах существует ряд равновесий (24), (27) с участием в них частиц  $B \cdot bH_2O$ ,  $C \cdot b'H_2O$ ,  $BH^+ \cdot mH_2O$  и  $CH^+ \cdot m'H_2O$  с разными значениями  $b$ ,  $b'$ ,  $m$  и  $m'$ . Из-за наличия таких взаимозависимых равновесий средние наблюдаемые значения  $b' - m' + m + b$  оказываются в ряде случаев нецельночисленными и плавно изменяются в зависимости от концентрации минеральной кислоты<sup>91,93,96,100,101</sup>. Естественно, что тогда вычисление  $K_a$  по (28) приводит не к постоянному значению  $K_a$ , а к некоторой функции от состава среды. В этом нет ничего удивительного, поскольку совокупность разных равновесий в принципе не может быть охарактеризовано только лишь одной константой равновесия.

Надо подчеркнуть, что сила научной традиции велика. Несмотря на все сказанное, многие исследователи<sup>50,82,87-89,92,99,102-105</sup> продолжают описывать процессы протонизации изучаемых оснований одной константой. С этой целью построены новые, чисто эмпирические функции кислотности для описания протонизации индолов<sup>87</sup> ( $H_I$ ), третичных ароматических аминов<sup>92</sup> ( $H_O'''$ ), ароматических амидов<sup>90</sup> ( $H_A$ ), бензофенонов<sup>105</sup> ( $H_B$ ), арилолефинов и азупленов<sup>49,89,103</sup> ( $H_{R'}$ ) (см. также рис.5). Число таких функций кислотности имеет тенденцию к дальнейшему увеличению. Некоторые авторы говорят уже о непрерывном семействе функции кислотности, необходимых для описания протонизации органических соединений<sup>87,92</sup>. Перечисленные функции кислотности получены тем же методом Гамметта (5) что и  $H_O$ <sup>47,48,50</sup>. За исключением  $H_{R'}$  все они измерены с индикаторами, относящимся к исследуемому классу соединений. Этим достигалось, что для изучаемых оснований производная  $w$  (29) по соответствующей функции кислотности рав-

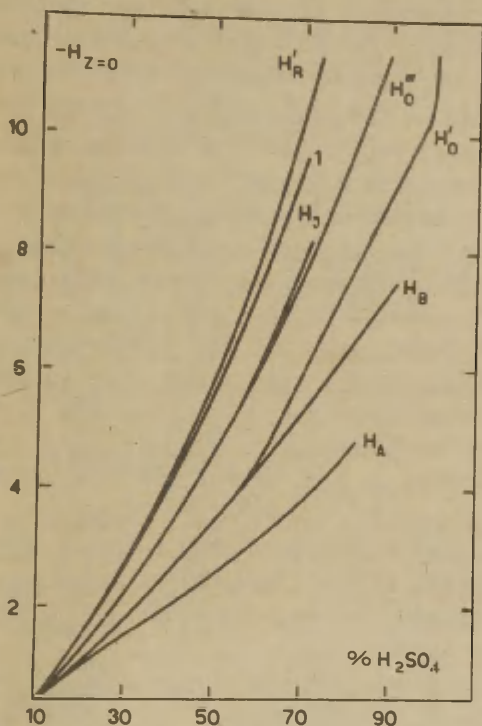


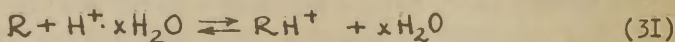
Рис.5. Функции кислотности  $H_{z=0}$  (4) в водных растворах серной кислоты:  $I = -\lg(a_{H^+} \cdot x_{H_2O} \cdot \bar{a}_{H_2O}^{-1} \cdot f_{T \rightarrow A}^{-1})$ , вычислена Бойдом<sup>51</sup>,  $H_R$  - получена согласно (30) из данных, приведенных в работах<sup>100, 106</sup>,  $H_3$  - измерена при помощи производных индола<sup>87</sup>,  $H_O''$  - измерена при помощи замещенных  $N,N$ -диалкиланилинов<sup>92</sup>,  $H_O'$  - измерена при помощи первичных ароматических аминов<sup>50, 107</sup>,  $H_B$  - измерена при помощи бензофенонов (на базе значения  $H_O$  в 60%-ой серной кислоте)<sup>105</sup>,  $H_A$  - измерена при помощи ароматических амидов<sup>99</sup>.

няется единице, и, следовательно, для  $K_{aC}$  (15) получается постоянное значение, не зависящее от концентрации кислоты в растворе. Но поскольку полученные таким образом  $K_{aC}$  относятся к разным шкалам кислотности, то они непосредственно не сопоставимы друг с другом<sup>49,87</sup>. Это верно несмотря на то, что все эти функции кислотности основываются на одном и том же стандартном состоянии, каким является бесконечно разбавленный раствор кислоты в воде. Указанное обстоятельство еще раз подчеркивает сугубо прагматический характер существующих функций кислотности, включая и  $H_0$ . В связи с этим в ряде работ сообщается не только значение  $pK_{aC}$  исследуемого основания с указанием на использованную шкалу кислотности, но и процентное содержание минеральной кислоты в растворе, где спектрофотометрически определяемое индикаторное отношение равно единице ( $[C \cdot b' \cdot H_2O] / [Cn^+ \cdot m' \cdot H_2O] = 1$ )<sup>12,49,87,108-112</sup>. Разумеется, процентное содержание минеральной кислоты в данном случае используется только как единая и неизбежная шкала для грубого сравнения областей протонизации оснований, принадлежащих к разным классам соединений.

Из рассмотренных функций кислотности (см. рис. 5) особого внимания заслуживает  $H_{R'}$ <sup>49,89</sup>, используемая для описания протонизации таких оснований как азулены, арил-олефины и некоторые другие (см. табл. 4). Из-за недостатка подходящих индикаторов эта функция кислотности еще не измерена прямым экспериментальным методом (4), (5), а только вычислена по уравнению<sup>12,49,89,103</sup>.

$$H_{R'} = H_R - \lg a_{H_2O} = -\lg h_{R'} \quad (30)$$

где  $H_R$  (10) измерена с помощью арилкарбинолов<sup>49,56,100</sup>. Протонизация арилкарбинолов и арилолефинов по уравнению<sup>82</sup>.



ведет к таким же карбониевым ионам и поэтому  $f_{R^+} = f_{RH^+}$ <sup>49,82</sup>.



С другой стороны известно, что коэффициенты активности неионизованных арилкарбинолов и углеводов близки друг к другу при концентрации серной кислоты от 0 до 50% по весу<sup>51</sup>. Этим и объясняется применимость  $H_{R'}$  шкалы для описания протонизации углеводов (азулены и т.д.)<sup>103</sup>. Но главное не в этом. Важно то, что по данным Бойда<sup>51</sup> и Дино<sup>49</sup> в первом приближении

$$\frac{f_{RON}}{f_{R^+}} = \frac{f_R}{f_{RH^+}} = \sim 1 \quad (32)$$

интерпретируется как результат отсутствия специфической сольватации у соответствующих частиц<sup>49,51,86,100</sup> (см. также табл.2). Поэтому в работах<sup>49,86,100</sup> сделан вывод, что функция кислотности  $H_{R'}$  в большой степени чем остальные отражает активность протонов в сильноокислых средах:

$$h_{R'} = a_{H^+ \cdot xH_2O} \cdot a_{H_2O}^{-x} \cdot \frac{f_{RON}}{f_{R^+}} \quad (33)$$

где  $x$  - среднее число гидратации протона в данном растворе и  $f_{RON}/f_{R^+} = 1$ . Поскольку в растворах свободных протонов практически нет<sup>14,113</sup>, то под активностью протонов следует понимать свойство среды отдавать протон присутствующему основанию. Следовательно в водных растворах кислот активность протонов приравнивается к величине

$a_{H^+ \cdot xH_2O} \cdot a_{H_2O}^{-x}$ . Бойд<sup>51</sup> использовал функцию кислотности

$H_-$ , коэффициент активности  $f_{AH}$   $\alpha$ -хлор-N-трианивиниланилина и произведение  $f_{TЭA^+} \cdot f_{HCl^-}$  (IV) для вычисления отношения  $a_{H^+ \cdot xH_2O} \cdot a_{H_2O}^{-x} / f_{TЭA^+}$ . На основе вышесказанного  $f_{TЭA^+} = 1$  и, следовательно, величины

$-\lg(a_{H^+ \cdot xH_2O} \cdot a_{H_2O}^{-x} / f_{TЭA^+})$  и  $H_{R'}$  должны совпадать друг с другом. Как видно на рис.5 они действительно близки особенно при концентрациях серной кислоты до 50% по весу. Если таким путем удастся восстановить единую для разных оснований шкалу кислотности (что в первом приближении по-видимому выражается функцией  $H_{R'}$ ), тогда для

основания типа В (24) мы можем писать<sup>101</sup>

$$\lg \frac{[B \cdot nH_2O]}{[BH^+ \cdot mH_2O]} = H_{R'} - pK_0 + \frac{1}{2,3RT} (\Delta F_{\text{sol}} + \Delta F_f) \quad (34)$$

где  $K_0$  — константа равновесия для реакции протонизации (31) данного основания с образованием негидратированных ионов  $BH^+$ ,  $\Delta F_{\text{sol}}$  — параметр, учитывающий (в шкале изменений свободной энергии) разницу в сольватации частиц В и  $BH^+$ ;  $\Delta F_f$  — член, учитывающий оставшееся отношение коэффициентов типа  $f_B/f_{BH^+}$ . Не исключено, что в будущем член  $\Delta F_f$  будет еще в свою очередь разложен на составляющие, соответствующие отдельным взаимодействиям в системе растворитель-растворенное вещество (см. выше). Величину  $\Delta F_{\text{sol}} = \varphi(a_{H_2O})$  предложено<sup>96, 101, 114</sup> определить из зависимости  $H_{R'} - \lg([B \cdot nH_2O]/[BH^+ \cdot mH_2O])$  от  $\lg a_{H_2O}$ .

В таблице 3 приведены численные значения функции кислотности  $H_{R'}$  для водных растворов некоторых сильных кислот. Все указанные там значения  $H_{R'}$  вычислены по уравнению (30). Следует отметить, что для водных растворов серной кислоты шкала  $H_{R'}$ , приведенная в работах Дино<sup>40</sup> и Бойда<sup>51</sup> по своим численным значениям заметно отличается от той же шкалы, базирующей на фундаментальном исследовании функции кислотности  $H_R$ , выполненном Арнеттом и Башиком<sup>100</sup>. Из этого можно сделать вывод, что численные значения  $H_{R'}$  требуют еще дополнительной проверки также и для других сильноокислых сред.

Заканчивая рассмотрение функции кислотности следует сделать еще несколько замечаний относительно функции кислотности  $H_0$ . Во-первых — известны попытки вычислить значения  $H_0$  с использованием разных гидратационных моделей протона и соответствующих значений активности воды<sup>120-123</sup>. Но по сути дела эти расчеты сводятся лишь к отысканию чисел гидратации протона, подходящих для описа-

и Таблица 3

Численные значения функции кислотности  $H_{R'}$  для водных растворов сильных кислот (25°C)<sup>a</sup>

$H_2SO_4$			$HClO_4$ <sup>49, 59, 117, -119</sup>		$H_3PO_4$ <sup>115</sup>		$HCl$ <sup>115</sup>	
Вес %	$H_{R'}^0$	$H_{R'}^B$	Вес %	$H_{R'}$	Вес %	$H_{R'}$	Вес %	$H_{R'}$
2	+0,79	-	2	+0,54	2,06	+1,41	0,6	+0,83
5	+0,30	-0,07	5	-0,24	4	+1,14	1	+0,56
10	-0,36	-0,70	10	-1,02	8	+0,77	2	+0,12
15	-0,84	-	15	-1,71	12	+0,42	4	-0,49
20	-1,50	-1,86	20	-2,38	16	+0,08	6	-0,94
25	-2,01	-	25	-3,00	20	-0,28	8	-1,33
30	-2,67	-3,10	30	-3,68	24	-0,63	10	-1,67
35	-3,42	-	35	-4,45	28	-0,99	12	-2,01
40	-4,23	-4,55	40	-5,30	32	-1,34	14	-2,39
45	-5,07	-	46	-6,45	36	-1,68	16	-2,82
50	-5,96	-6,14	50	-7,35	40	-2,03	18	-3,20
55	-6,89	-	56	-8,90	44	-2,44	20	-3,58
60	-7,88	-8,13	60	-10,20	52	-3,39	22	-4,01
65	-9,03	-	$HNO_3$ <sup>49</sup>		56	-3,85	24	-4,46
70	-10,27	-10,18	Вес %	$H_{R'}$	60	-4,38	26	-4,90
75	-11,60	-			64	-5,00	28	-5,32
80	-12,84	-11,86	5	-0,58	68	-5,63	30	-5,75
85	-13,84	-	10	-1,39	72	-6,26	32	-6,18
90	-14,64	-13,11	20	-2,68	76	-6,86	34	-6,58
95	-15,17	-13,68	30	-3,84	80	-7,42	36	-6,97
			40	-4,94				

- а) В литературе приведены также данные о значениях  $H_{R'}$  в системе вода-толуол-сульфокислота <sup>115</sup>. Для водных растворов муравьиной кислоты измерена функция кислотности  $H_{R'}$  <sup>49, 116</sup> на основе которой можно вычислить соответствующие значения  $H_{R'}$ .
- б) Рассчитана нами: значения  $H_{R'}$  взяты из работы <sup>100</sup> и значения  $\alpha_{H_2O}$  из работы <sup>106</sup>.
- в) Эти значения  $H_{R'}$  приведены в работах Дино <sup>49</sup> и Бойда <sup>51</sup>.

ния зависимости  $H_0$  от концентрации кислоты. Поэтому из них не вытекает подтверждения об исключительных свойствах  $H_0$  шкалы. В связи с этим Э.М. Арнетт<sup>2,115</sup> считает, что указанные расчеты к настоящему времени потеряли свой смысл. Во-вторых, показано, что функция кислотности  $H_0$  линейно связано с химическим сдвигом ЯМР протонов ( $\delta$ )<sup>124</sup>. Но линейная зависимость между  $H_0$  и  $\delta$  наблюдается только до 80%  $H_2SO_4$ . В тех же пределах существует такая же зависимость между  $H_R$  и  $\delta$ <sup>49,125,126</sup>. В-третьих, авторы ряда работ<sup>126-131</sup> задались целью измерить функцию кислотности  $H_0$  электрохимическими методами. Однако эти попытки не увенчались сколько-нибудь убедительным успехом. С одной стороны это объясняется вышеобсужденным эмпирическим характером функции кислотности  $H_0$ . С другой стороны в указанных работах допущено немало более или менее грубых приближений при интерпретации полученных данных<sup>13</sup>.

#### Классификация слабых оснований на основе сольватационных эффектов при их протонизации

При рассмотрении существующих функций кислотности (см. выше) выяснилось, что на поведение разных слабых органических оснований в водных растворах сильных кислот существенным образом влияют явления специфической сольватации. Во многих работах<sup>49,50,86-88,91,92,99-103,115,132,133</sup> ставится вопрос о взаимосвязи указанных сольватационных явлений со строением соответствующих оснований. В настоящее время еще невозможно дать исчерпывающий и детальный ответ на этот вопрос. Однако тем не менее уже вырисовываются<sup>49,94,100,134</sup> по крайней мере три группы слабых органических оснований с разными сольватационными эффектами при их протонизации в сильноокислых средах.

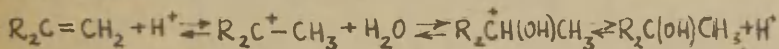
Первую из этих групп составляют т.н. основания типа R<sup>49,86,100,134</sup>. Протонизация таких соединений в водных растворах сильных кислот описывается уравнением (31) по-

скольку при этом отсутствуют эффекты специфической сольватации<sup>49,51,134</sup>. К этим соединениям применима функция кислотности  $H_{R'}$  (30) так как в первом приближении (см. выше) для них  $f_R = f_{RH^+}$  (32). Число изученных оснований более или менее убедительно входящих в группу  $R$  невелико (см. табл. 4). На основе данных приведенных в таблице 4 можно прийти к следующим выводам:

- шкала значений  $H_{R'}$ , предложенная Дино<sup>49</sup>, в большинстве случаев лучше описывает протонизацию оснований типа  $R$ , чем такая же шкала  $H_{R'}$ , базирующая на работе Арнетта<sup>100</sup>;

- тем не менее численные значения функции кислотности  $H_{R'}$  (по крайней мере для водных растворов серной кислоты) нуждаются еще в тщательной проверке.

Следует также отметить, что в сильноокислых средах имеется еще много неясного в поведении перечисленных в табл. 4 оснований, имеющих  $J = 1$  при  $H_{R'} \leq -10$ . Это хорошо иллюстрируется на примере стирола. Из табл. 4 видно, что для этого основания  $d \lg J / d H_{R'} = 0,4-0,6$ . К.С. Казанский и С.Г. Энтелис интерпретировали этот факт, а также протонизацию других приведенных в табл. 4 олефинов в водной серной кислоте исходя их схемы<sup>135,136</sup>



где в качестве меры кислотности среды использовалась функция кислотности  $H_0$ . Они нашли, что спектры поглощения олефина и соответствующего ему карбинола в водной кислоте идентичны<sup>135,136</sup>. Однако это противоречит данным других авторов<sup>137-139</sup>. В цитируемой работе степень равновесной протонизации стирола ( $J = \frac{[R]}{[RH^+]}$ ) определена спектрофотометрически по максимуму поглощения при 438 нм. Этот максимум приписывался спектру поглощения протонизованной формы олефина ( $C_6H_5C^+HCH_3$ )<sup>136</sup>. Но в работах<sup>140,141</sup>, показано, что указанный максимум поглощения относится не к иону  $C_6H_5C^+HCH_3$ , а к конечным продуктам полимеризации стирола. Шуберт и его сотрудники утверждают<sup>138,142</sup>, что



Таблица 4  
Корреляция величины  $\lg \frac{[R]}{[RH]} - \lg J$  с функциями кислотно-  
сти  $H_{R'}$  и  $H_0$

Основание	Значения $H_{R'}$ взяты				$H_0$ из работ 50	
	Из работ 49		Из работ 100, 106 (см. табл. 3)		Значения $H_0$ при $J=I$	$\frac{d \lg J}{d H_0}$
	Значения $H_{R'}$ при $J=I$	$\frac{d \lg J}{d H_{R'}}$	Значения $H_{R'}$ при $J=I$	$\frac{d \lg J}{d H_{R'}}$		
I-Метил-азулен <sup>133</sup>	-	-	-	-	0,36 <sup>б</sup>	1,6 <sup>б</sup>
I-( <i>n</i> -Диметил-аминобензил)-азулен <sup>132</sup>	-	-	-	-	0,86 <sup>б</sup>	1,7 <sup>б</sup>
Азулен <sup>133</sup>	-	-	-	-	0,92 <sup>б</sup>	1,9 <sup>б</sup>
Азулен <sup>103</sup>	2,09	0,94	1,72	0,94	1,24	1,63
I-Хлоразулен <sup>133</sup>	-	-	-	-	1,80 <sup>б</sup>	1,8 <sup>б</sup>
2-Анизилборнен <sup>103</sup>	4,53	0,99	4,20	0,91	2,54	1,95
2,4,6-Триметоксиацетон <sup>103</sup>	4,80	0,94	4,49	0,86	2,69	1,78
I, I-Бис-(4-метоксифенил)этилен <sup>82</sup>	5,53	0,98	5,29	0,95	3,07	1,82
I-Фенил-3,5,5-триметилциклогексен <sup>103</sup>	6,53	0,87	6,34	0,83	3,62	1,58
I, I-Бис-(4-метилфенил)-этилен <sup>82</sup>	9,14	1,06	9,00	0,86	5,18	1,49
I-Фенил-линден <sup>82</sup>	10,06	0,92	10,19	0,68	5,89	1,17
I, I-Ди-фенил-этилен <sup>155</sup>	10,31	1,27	10,48	0,90	6,05	1,49

Продолжение таблицы 4

Основание	Значения $H_{R'}$ взяты				$H_0$ из работы 50	
	Из работы Дино 49		Из работы 100, 106 (см. табл. 3)		Значения $H_0$ при $J=I$	$\frac{d \lg J}{d H_0}$
	Значения $H_{R'}$ при $J=I$	$\frac{d \lg J}{d H_{R'}}$	Значения $H_{R'}$ при $J=I$	$\frac{d \lg J}{d H_{R'}}$		
I, I-Дифенилэтилен <sup>82</sup>	10,40	0,94	10,59	0,62	6,08	0,96
Стирол <sup>136</sup>	10,29	0,55	10,60	0,39	6,16	0,63
I-Фенил-3,4-дигидро-нафтен <sup>82</sup>	11,36	1,06	12,04	0,67	7,03	1,03
I, I-Бис-(4'-хлор-фенил)-этилен <sup>82</sup>	11,51	1,33	12,25	0,82	7,16	1,25
I, I-Дифенилпропен <sup>82</sup>	11,65	1,17	12,48	0,71	7,27	1,01
I, I-Дифенил-2-метилпропен <sup>82</sup>	12,98	1,43	14,51	1,43	8,87	1,12
Гексаметилбензол <sup>82</sup>	13,14	1,43	14,66	1,11	9,08	1,15

- а) Для составления табл. 4 использовались литературные данные о зависимостях  $J = \varphi$  (% сильной кислоты). Расчеты выполнялись методом наименьших квадратов. Все зависимости  $\lg J$  от  $H_{R'}$  или  $H_0$  имеют коэффициент корреляции  $r \geq 0,95$ . Значение функции кислотности при  $J = I$  совпадает со значением  $pK_{aR}$  только при условии  $d \lg J / d H_0 = 1$ .
- б) относится к системе  $H_2O-HClO_4$  <sup>135</sup>.

при протонизации стирола в водных растворах сильных кислот образуются практически исключительно гидратированные карбониевые ионы  $C_6H_5\overset{+}{C}\underset{OH_2}{H}-CH_3$  (а не  $C_6H_5C^+HCH_3$  как можно было бы ожидать). С этой точки зрения легко объяснить низкое значение  $dlgJ/dH_{R'}$  стирола в табл.4. Однако Плеш считает, что стирол полимеризуется в сильнокислых средах очень быстро и поэтому еще никому не удалось наблюдать спектр поглощения его протонизованной формы<sup>140</sup>.

Все основания, относящиеся к типу  $R$ , протонизируются по атому углерода<sup>134</sup>. Однако не все основания, протонизирующиеся по атому углерода, относятся к типу  $R$ <sup>103</sup>. Так, например, 1,3,5-тригидроксибензол, его метиловые и этиловые эфиры протонизируются по атому углерода<sup>88,134</sup>. Поэтому протонизованные формы этих оснований представляют собой соответствующие циклогексадиеновые катионы. Однако рассматриваемые протолитические равновесия обнаруживают совсем не одинаковую зависимость от функций кислотности  $H_0$  или  $H_{R'}$  (см. табл.5).

Таблица 5

Протонизация 1,3,5-тринитроксибензола, его метиловых и этиловых эфиров<sup>88,102,134</sup>.

Алкоксигруппы $RO-$		Вес % $HClO_4$ при по- ловинной протони- зации ( $J = I$ )	$\frac{dlgJ}{dH_0}$	$\frac{dlgJ}{dH_{R'}}$
Тип	Коли- чество			
-	0	51	0,85 <sup>102</sup>	0,46 <sup>88</sup> -0,53 <sup>102</sup>
$CH_3O-$	1	50	0,98 <sup>102</sup>	0,61 <sup>102</sup> xx)
$CH_3O-$	2	50	1,00 <sup>134</sup>	0,62 <sup>134</sup> xx)
$CH_3O-$	3	51	1,26 <sup>102</sup>	0,78 <sup>102</sup> -0,83 <sup>88</sup>
$C_2H_5O-$	2	47	1,21 <sup>88xx)</sup>	0,75 <sup>88</sup>
$C_2H_5O-$	3	47	1,48 <sup>88xx)</sup>	0,93 <sup>88</sup>

x) Значения шкалы  $H_{R'}$  взяты из работы Дино<sup>49</sup>

xx) Расчитано нами из указанных литературных данных.

Следующую, т.е. В-группу слабых оснований составляют соединения, протонизирующиеся в водных растворах сильных кислот согласно уравнению (24). Дино<sup>49</sup> считает, что эти основания в протонизационной форме ( $BH^+ \cdot mH_2O$ ) больше гидратированы (в смысле специфической сольватации), чем в непротонизованной форме ( $B \cdot bH_2O$ ). С одной стороны к типу В относятся не очень слабые основания, образующие ковалентную связь с протоном уже при невысоких концентрациях сильных кислот, т.е. в условиях, где конкурирующее равновесие комплексообразования (см. ниже уравнение (36)) еще сдвинуто влево. В случае нитроанилинов, например, к группе В несомненно принадлежат соединения с  $pK_{aB} > -2$  (по  $H_0$  шкале) и явно выходят за ее пределы основания с  $pK_{aB} < -3$  (по  $H_0$  шкале)<sup>62</sup>. С другой стороны к типу В по-видимому можно отнести также некоторые более слабые, чем упомянутые, основания, как, например, стирол (см. выше) и 1,3-диметилциклопентен<sup>103</sup>.

Как уже указано выше, параметры  $b$  и  $m$  в уравнении (24) могут иметь для данного основания ряд численных значений. Поэтому в общем случае протонизацию оснований типа В невозможно охарактеризовать лишь одной константой основности (25). Однако, достаточно сильные основания типа В протонизируются практически полностью в условиях, где активность воды  $a_{H_2O} = const.$ . Наблюдаемое при этом протолитическое равновесие (24) все же описывается одной константой равновесия (25) несмотря на множественность значений  $b$  и  $m$  (24). Литературные данные об этих константах основности приведены в обзорах Арнетта<sup>12</sup> и Винника<sup>50</sup>. Для общего случая, когда  $b \neq m$  (24) и  $a_{H_2O} \neq const.$  численные значения о константах основности  $K_{aB}$  пока еще отсутствуют.

Значительную долю из числа слабых оснований можно, по-видимому, отнести к третьей, т.н. S-группе слабых оснований. Характерной чертой их поведения в водных раст-

ворах сильных кислот является комплексообразование с гидратированными протонами уже при умеренных концентрациях кислоты<sup>79,94,112,143-159</sup>.

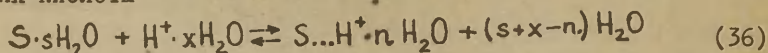


Схема (36) относится к незавершенному кислотно-основному взаимодействию<sup>14</sup>, так как комплексы  $S \dots H^+ \cdot nH_2O$  образуются за счет водородной связи между гидратированным протоном (кислота) и электронодонорным центром молекулы  $S$  (основание)<sup>94</sup>. Такими центрами являются гетероатомы (O, N и т.д.) со своими неподеленными парами электронов. Смещение равновесия (36) вправо не связано с большими изменениями в электронных спектрах поглощения соединения  $S$ : наблюдается только лишь сдвиг максимума поглощения и небольшие изменения молярного коэффициента поглощения ( $\epsilon_\lambda$ )<sup>112,158</sup>.

Константа равновесия (36), названная константой квази-основности<sup>158</sup>, дается выражением:

$$K_{\alpha_s} = \frac{a_{S \cdot sH_2O} \cdot a_{H^+ \cdot xH_2O}}{a_{S \dots H^+ \cdot nH_2O} \cdot a_{H_2O}^{s+x-n}} \quad (37)$$

Параметры  $s$ ,  $x$  и  $n$  (36) зависят от состава среды и поэтому в реальных растворах существует одновременно ряд равновесий типа (36). Пока в литературе нет данных о численных значениях  $K_{\alpha_s}$ .

В разбавленных водных растворах сильных кислот, где  $a_{H_2O} = \text{const.}$  положение равновесия (36) характеризуется величиной

$$K_{\beta_s} = \frac{[S \cdot sH_2O] \cdot h}{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]} \quad (38)$$

где  $h$  — кислотность среды (в этих условиях  $h \approx h_0 \approx h_{K'}$  и т.д.).



Таблица 6

Значения  $pK_{ps}$  (38) в водных растворах серной кислоты

Основа- ние	Метод из- мерения	Температ. $t_{\text{с}}$	$-pK_{ps}$	Ссылка на литературу	Основа- ние	Метод из- мерения	Темпер. $t_{\text{с}}$	$-pK_{ps}$	Ссылка на литературу
I	2	3	4	5	I	2	3	4	5
Метанол	А	20	0,34	I43	Циклогексанол	Б	25	0,09*	I45
	Б	25	0,9- -1,2*	I44- -I46	Этилен- хлоргидрин	А	20	0,48	I48
Этанол	А	20	0,33	I43	Фенол	А	35	0,56	I48
	Б	25	0,57*	I45		Б	25	0,59*	I45
	В	20	0,33	I47	м-Нитро- фенол	А	35	0,2	I49
Пропанол-1	А	20	0,33	I43	п-Нитро- фенол	А	35	0,4	I49
	Б	25	0,54*	I45	Нитрометан	А	40	0,82*	I50
Пропанол-2	А	20	0,35	I43		Б	20	0,75	I47
	Б	25	0,4- -0,8*	I44 I45	2-Нитро- пропан	А	20	0,51	I51
Бутанол-1	А	20	0,41	I43	Пропион- амид	А	15,5	0,22	I48
	Б	25	0,14*	I45	Бензамид	А	35	0,4	I48
изо-Бутиловый спирт	Б	25	0,18*	I45	Ацетон	А	5	0,55*	I52
Бутанол-2	Б	25	0,22*	I45		А	15	0,60*	I52
трет.- Бутиловый спирт	А	20	0,43	I43		А	25	0,66*	I52
	Б	25	0,42*	I45		А	40	0,81*	I52
изо-Амиловый спирт	Б	25	0,08*	I45		А	15	0,31	I52
трет-Амиловый спирт	Б	25	0,26*	I45		Б	25	0,35*	I53
Пентанол-3	Б	25	0,28*	I45		Б	25	0,32*	I61
						Б	20	0,24	I47

Продолжение таблицы 6

I	2	3	4	5	I	2	3	4	5
2-Бутанон	A	20	0,58	I52	I,3-Диок- солан	A	20	0,63	I54
	B	25	0,14*	I6I	Метилал	A	20	0,43	I54
2-Пента- нон	B	25	0,08*	I6I	I,2-Диме- токсиэтан	A	20	0,43	I54
3-Пента- нон	B	25	0,12*	I6I	I,5-Диме- токсипен- тан	A	20	0,41	I54
Пинако- лин	A	20	0,59	I52	Тетрагид- ропиран	A	20	0,39	I54
Цикло- гексанон	A	20	0,50	I52	Тетрагид- рофуран	A	20	0,37	I54
	B	25	0,00*	I6I	Этилен- гликол	B	25	0,73*	I45
Уксусная кислота	B	25	0,85*	I6I	Бутан-I,3- -диол	B	25	0,30*	I45
Пропионо- вая кис- лота	B	25	0,48*	I6I	Бутан-I,4- -диол	B	25	0,35*	I45
н,-Масля- ная кис- лота	B	25	0,28*	I6I	Бутан-2,3- -диол	B	25	0,49*	I45
изо-Масля- ная кис- лота	B	25	0,33*	I6I					
Пивалино- вая кис- лота	B	25	0,39*	I6I					
I,4-Диок- сан	A	20	0,43	I54					
	B	25	0,14	I45					

\*) - измерена в системе  $H_2O - HCl$ .

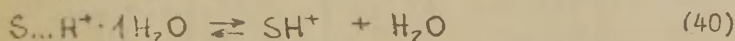
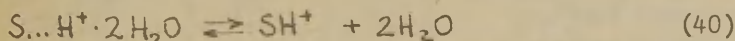
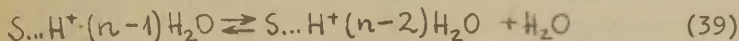
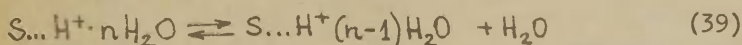
A - определено кондуктометрическим методом <sup>I12, I55, I56</sup>

B - определено индикаторным методом <sup>I44, I45, I53</sup>, однако к результатам, полученным этим методом, следует относиться с осторожностью, так как не исключено, что наблюдаемые эффекты вызваны не комплексобразованием, а изменением коэффициента активности индикатора <sup>f<sub>из</sub></sup> под влиянием прибавленного основания <sup>S<sub>153</sub></sup>.

B - определено калсриметрическим методом <sup>I47</sup>.

В табл.6 приведены значения  $-\lg K_{\beta_s} = pK_{\beta_s}$  для водных растворов  $HCl$  и  $H_2SO_4$ . Следует подчеркнуть, что для всех изученных оснований  $0 \gg pK_{\beta_s} \gg -1$  (см. табл.6). Нетрудно убедиться, что это легко объясняется исходя из точки зрения Гордона<sup>160</sup> на энергетику водородных связей.

При переходе к более концентрированным растворам минеральной кислоты происходит постепенная дегидратация комплексов  $S...H^+ \cdot nH_2O$  из-за значительного уменьшения активности воды в этих условиях<sup>157-159</sup>:



В частицах типа  $SH^+$  протон связан с молекулой  $S$  уже ковалентной связью. Об этом свидетельствуют глубокие изменения в электронных спектрах поглощения молекулы  $S$ , сопутствующие смещению равновесия (40) вправо. Вопрос о специфической сольватации частиц  $SH^+$  (40) еще мало изучен. В работах<sup>162-164</sup> показана возможность образования ионных пар  $(SH^+ \cdot A^-)$  в концентрированных растворах серной кислоты.

Равновесие типа (40) характеризуется т.н. константой дегидратации<sup>112, 157-159</sup>:

$$K_{h(n)} = \frac{a_{S...H^+ \cdot nH_2O}}{a_{SH^+} \cdot a_{H_2O}^n} \quad (41)$$

Принимая  $f_{SH^+} = f_{S...H^+ \cdot nH_2O}$  можно определить численные значения  $K_{h(n)}$  и  $n$  из зависимости  $\lg([S...H^+ \cdot nH_2O]/[SH^+])$  от  $\lg a_{H_2O}$ . Следует добавить, что при высоких концентрациях серной кислоты между  $\lg a_{H_2O}$  и значениями функции кислотности  $H_0$ , в интервале 2-2,5 единиц  $H_0$ , существует в

Таблица 7

Значения  $pK_{h(I)}(25^{\circ}C)$  оснований, протонирующихся в водных растворах серной кислоты по схеме (36), (39), (40)\*

Основание	Вес % $H_2SO_4$ [ $S \dots H^+ \cdot 10H_2O$ ] = = [SH*]	$-pK_{h(I)}$	Ссылка на литературу
2,4-Динитроанилин	59	2,64**	62
6-Бром-2,4-динитроанилин	77	1,97	62
Ацетон	81,5	2,48	II2, I65
2-Бутанон	81,5	2,48	II2, I65
3-Пентанон	82	2,58	I66
Циклопентанон	84	2,74	II2, I65
Циклогексанон	78,5	2,16	II2, I65
Ацетофенон	74	1,71	II2, I67
4-Метилацетофенон	69	1,29	II2, I67
4-Этоксацетофенон	63,5	0,97	II2, I67
3-Нитроацетофенон	85	2,90	II2, I67
4-Нитроацетофенон	87	3,12	II2, I67
Бензофенон	74	1,72	II2, I68
4,4'-Дихлорбензофенон	77,6	2,05	II2, I69
Бензальдегид	80	2,30	II2, I70
2-Метилбензальдегид	76,5	1,95	II2, I72
2,4,6-Триметилбензальдегид	62	0,90	II2, I71
3-Хлорбензальдегид	85	2,90	II2, I71

\* В работе <sup>II2</sup> приведена обширная таблица значений  $pK_{h(I)}$  для карбонильных соединений.

\*\* Численное значение  $-pK_{h(3)}$

первом приближении линейная зависимость <sup>50,99,II2</sup>. Этим и объясняется формальная возможность применить уравнение (4) к списанию протонизации оснований типа S. При этом спектр

поглощения комплекса  $S \cdots H^+ \cdot nH_2O$  принимается за спектр свободного основания  $S$ .

Заключив рассмотрение оснований типа  $S$ , остановимся вкратце на экспериментальных фактах, подтверждающих существование равновесий (36), (39) и (40) в водных растворах сильных кислот.

Электронные спектры поглощения. Начиная уже с классических работ Гамметта<sup>172</sup> известны многочисленные примеры смещения спектра поглощения "непротонизованной" формы слабых оснований вдоль оси  $\lambda$ , наблюдаемые при увеличении концентрации сильной кислоты. Это считается признаком образования водородных связей между данным соединением и средой<sup>49,75,76</sup>. Типичная картина указанного явления описана в работе<sup>173</sup>.

Инфракрасные спектры поглощения. Известно, что образование водородных связей уменьшает частоту колебаний групп, участвующих в образовании этой связи<sup>75,80</sup>. На рис. I приведена зависимость частоты валентных колебаний карбонильной группы ацетона и 2-бутанона от концентрации  $D_2SO_4$  в системе  $D_2O-D_2SO_4$ <sup>40</sup>.

Метод ЯМР: химические сдвиги ( $\delta$ ) неоднократно использовались для изучения основности слабых оснований<sup>49,78,79</sup>. Соответствующий типичный пример из работы Р.Тафта<sup>78</sup> показан на рис. 6. В принципе все упомянутые зависимости  $\epsilon$ ,  $\nu$  и  $\delta$  от состава водного раствора сильной кислоты аналогичны друг к другу. Т.е. при росте концентрации кислоты сначала происходит плавное изменение рассматриваемого параметра, соответствующее смещению вправо равновесий (36) и (39). Этому последует промежуток концентраций кислоты, где наблюдаемый параметр весьма резко изменяется при увеличении концентрации кислоты, что может быть интерпретировано как результат образования частиц  $SH^+$  по (40). В концентрированных растворах сильных кислот, где исследуемые основания существуют в  $SH^+$  форме, рассматриваемые параметры  $\epsilon$ ,  $\nu$  и  $\delta$



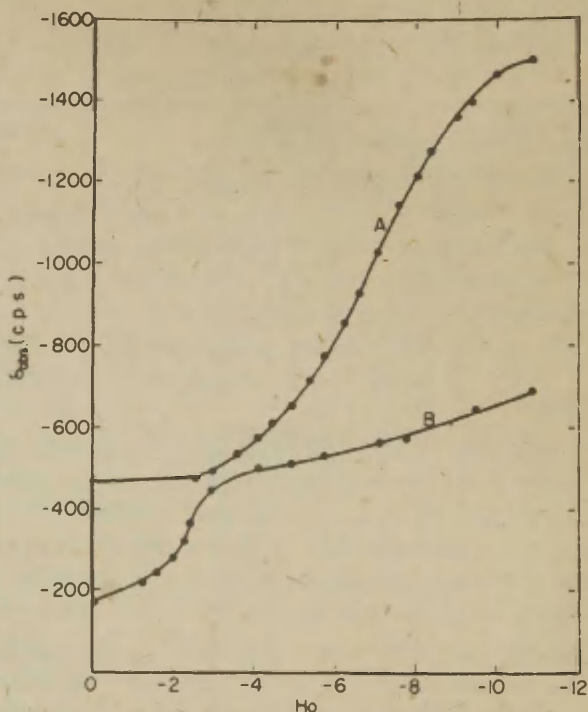


Рис.6. Зависимость химического сдвига ЯМР от значений функции кислотности  $H_0$  в системе уксусная кислота - серная кислота<sup>78</sup>,  
 А - н-фторацетофенон ( $\delta_{\text{набл.}} -200$ ).  
 В - п-фторбензамид.

обнаруживают тенденцию приближаться к некоторой постоянной величине.

Кроме перечисленных имеется еще два метода исследования, при использовании которых получены данные, указывающие на существование равновесия (36) в водных раство-

рах сильных кислот. Первый из них — измерение в умеренно кислых растворах зависимости соотношения  $[B \cdot nH_2O]/[BH^+ \cdot mH_2O]$  присутствующего индикатора от прибавленных количеств исследуемого слабого основания<sup>I44-I46, I53, I74</sup>.

Во-вторых необходимо отметить кондуктометрическую методику, базирующую на регистрации разности эквивалентных электропроводностей гидратированных протонов и комплексов типа  $S \dots H^+ \cdot nH_2O$  (а также  $BH^+ \cdot mH_2O$ )<sup>II2, I48</sup>. Экспериментальная часть работы при этом сводилась к измерению сопротивлений термостатированных ( $\pm 0,003^\circ C$ ) водных растворов  $HCl$  или  $H_2SO_4$  до и после прибавления к ним небольших количеств (0,005–1,0%) исследуемого основания  $S$ . Влияние основания  $S$  на электропроводность раствора кислоты характеризовалось величиной

$$\gamma = \frac{1}{[S]_0} (\kappa_1 - \kappa_2) \quad (42)$$

где  $[S]_0$  — концентрация прибавленного основания  $S$  (в моль/л),  $\kappa_1$  — ожидаемое значение удельной электропроводности раствора, если разбавление основанием  $S$  равносильно разбавлению эквивалентным объемом воды. Экспериментально измеряемые значения удельной электропроводности раствора  $\kappa_2$  не совпадают с величиной  $\kappa_1$  и при этом разность  $\kappa_1 - \kappa_2$  пропорциональна концентрации прибавленного основания  $S$ . Допуская, что различие между  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  обусловлено образованием частиц, содержащих основание  $S$  и протон (т.е.  $S \dots H^+ \cdot nH_2O$  или  $SH^+$ ) было получено<sup>II2, I49, I55, I56</sup>

$$\gamma = \frac{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]}{[S]_0} (\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{S \dots H^+ \cdot nH_2O})$$

или

$$\gamma = \frac{[SH^+]}{[S]_0} (\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{SH^+}) \quad (43)$$

Уравнение (43) позволяет определить значение  $[S \cdot nH_2O]/[S \dots H^+ \cdot nH_2O]$  или  $[S \cdot sH_2O]/[SH^+]$  в зави-

симости от состава системы вода-сильная кислота, если  $\lambda_{H_2O} + -\lambda_{S...H^+ \cdot nH_2O} = \Delta\lambda$  (или  $\lambda_{H_2O} + -\lambda_{SH^+} = \Delta\lambda$ ) остается практически постоянной в рассматриваемых пределах концентрации кислоты. Величина  $\Delta\lambda \cdot 10^{-3}$  принималась равной максимальному значению  $\psi$  (42). наблюдаемому в исследуемой системе (см.рис.7) <sup>II2, I49, I55. I56</sup>. Проверка

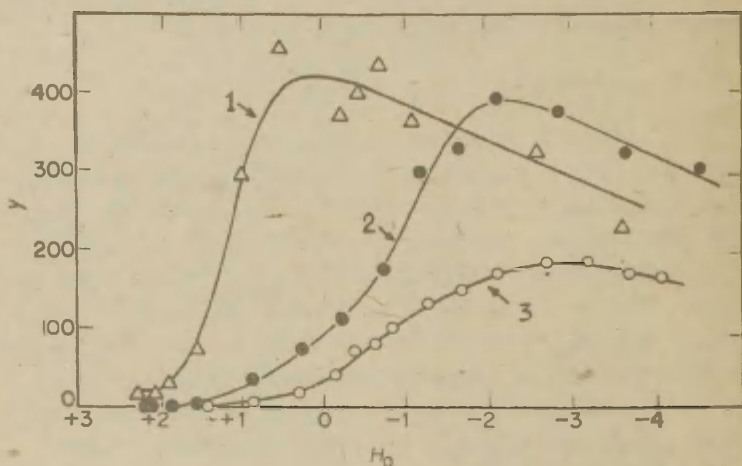


Рис.7. Зависимость величины  $\psi$  (42), (43) от функции кислотности  $H_0$  <sup>II2</sup>: 1 - 4-нитроанилин в системе  $H_2O-HCl$  при  $40^\circ C$ ; 2 - 2-нитроанилин в системе вода-серная кислота при  $60^\circ C$ ; 3 - ацетон в системе вода-серная кислота при  $25^\circ C$ .

изложенной методики путем измерения  $pK_{aB}$  нитроанилинов дала результаты, хорошо совпадающие с соответствующими спектрофотометрическими данными<sup>149,155,156</sup>. При применении этой методики для исследования основности спиртов, кетонов, простых эфиров и т.д.<sup>112,143,148,152,154</sup> были получены значения  $pK = 0 \div -1$ , что интерпретировалось как указание на существование равновесия (36) в этих условиях. Полученные при этом значения  $pK$  рассматривались как значения  $pK_{B3}$  (38).

#### Новая интерпретация для функции кислотности $H_0$

Широкоизвестная функция кислотности Гамметта ( $H_0$ ) измерена с помощью первичных замещенных нитроанилинов. На рис.2 показана зависимость коэффициента активности не-протонизованной формы ( $f_B$ ) этих соединений от состава системы вода-серная кислота. Как видно из рис.2, значения  $f_B$  типичных гамметтовских индикаторов с  $pK_{aB} < -3$  при росте концентрации  $H_2SO_4$ , резко уменьшаются начиная от 20-40%  $H_2SO_4$ . С точки зрения фазовых равновесий это интерпретируется как увеличение растворимости т.н. В-фор-мы индикаторов по сравнению со стандартным состоянием в воде. Но чем объяснить такой факт? Для того, чтобы ответить на этот вопрос в работе Халдна и Родима<sup>175</sup> было обращено внимание на коэффициент активности ароматических нитросоединений в тех же условиях ( $H_2O-H_2SO_4$ ). Следует иметь в виду, что в ряде случаев рассмотренные ароматические нитросоединения отличаются от вышеупомянутых гамметтовских индикаторов только лишь отсутствием аминогруппы. Было обнаружено, что начиная с 20-40%  $H_2SO_4$ , при дальнейшем увеличении концентрации кислоты, растворимость нитросоединений растет, т.е.  $f_B$  уменьшается (см.рис.8)<sup>176,177</sup>. Отмеченное явление не может быть объяснено образованием комплексов типа  $RNO_2 \cdot H_2SO_4$ <sup>175</sup>. Имея в виду результаты исследования поведения нитрометана и 2-нитропропана в водной серной кислоте<sup>147,150,151</sup>, можно допустить, что аромати-

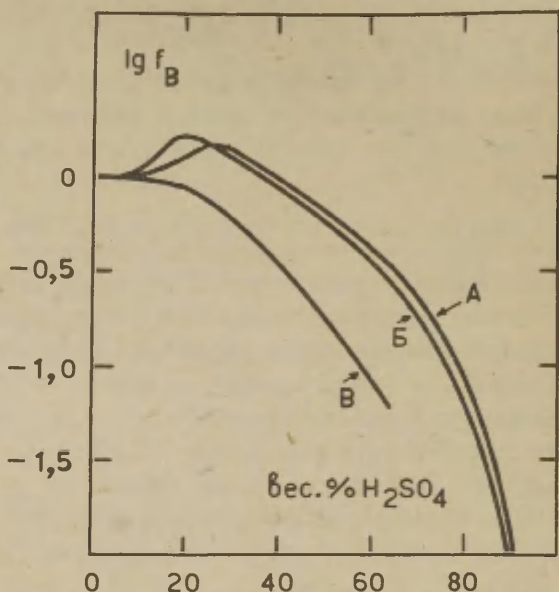


Рис.8. Зависимость  $\lg f_B$  ароматических нитро-соединений от концентрации серной кислоты при  $25^{\circ}\text{C}$ : А - 2-нитрохлорбензол, Б - 4-нитрохлорбензол, В - 2,4-динитрохлорбензол.

ческие нитросоединения ведут себя в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  как основания типа S, т.е. к ним применимы уравнения (36), (39) и (40). Но в таком случае необходимо также допустить, что растворимость комплексов  $\text{RNO}_2 \dots \text{H}^+ \cdot n \text{H}_2\text{O}$  в водной кислоте увеличивается по мере уменьшения числа молекул воды  $n$ , и следовательно, смещение равновесия (39) вправо ведет к увеличению суммарной растворимости неиони-



зованного основания<sup>159,175,176</sup>. Здесь уместно напомнить, что согласно многочисленным экспериментальным данным, ионизованная форма слабого основания значительно лучше растворима в водной высоте, чем соответствующая неионизованная форма<sup>51,52,62,III</sup>.

Принципиально аналогичный вид зависимостей  $f_B$  ароматических нитросоединений и гамметтовских индикаторов с  $pK_{aB} < -3$  от состава системы  $H_2O - H_2SO_4$  (см. рис.2 и 7) был интерпретирован как указание на однотипность физических процессов, вызывающих наблюдаемые изменения в значениях  $f_B$ <sup>175</sup>. Другими словами, выдвинута гипотеза, согласно которой гамметтовские индикаторы с  $pK_{aB} < -3$  принадлежат к слабым основаниям типа  $S$ , т.е. их поведение в водной серной кислоте описывается уравнениями (36), (39) и (40)<sup>175</sup>. При этом учитывалось, что электронная плотность на аминогруппе гамметтовского индикатора с  $pK_{aB} < -3$  сильно уменьшена из-за наличия в молекуле двух-трех электроотрицательных заместителей ( $-NO_2$ , а также  $-Cl$  и  $-Br$ ). Поэтому эти соединения не протонируются как типичные амины (24), а ведут себя в водных растворах серной кислоты как нитросоединения<sup>175</sup>. С этой точки зрения шкала кислотности  $H_0$  в области примерно до 25%  $H_2SO_4$  определяется как активностью протонов, так и гидратационными эффектами (24). В более крепких растворах серной кислоты, где шкала  $H_0$  устанавливалась с помощью индикаторов имеющих  $pK_{aB} < -3$  (по  $H_0$  шкале), равновесие (36), зависящее от активности протонов, сдвинуто практически полностью вправо. Поэтому в этих условиях шкала  $H_0$  уже не отражает изменений активности протонов, а является лишь некоторой функцией от активности воды в рассматриваемой системе. Если это так, то следовало бы ожидать, что зависимость значений  $H_0$  от  $\lg a_{H_2O}$  будет для всех минеральных кислот в первом приближении одной и той же. Как раз это и наблюдается в действительности<sup>50,II5,178,179</sup>.

Не исключено, что вышеприведенная интерпретация при-

менима кроме  $H_0$  и к другим функциям кислотности ( $H_0^{III}$ ,  $H_A$ ,  $H_B$  и т.д.). Однако пока этот вопрос еще не может быть обсужден более детально из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных (о значениях  $f_B$  и т.д.). Тем не менее, ввиду упомянутого опасения, под некоторое сомнение попадают также вышеизложенные представления о физическом содержании функций кислотности  $H_R$  и  $H_{R'}$ . Это несмотря на то, что зависимость коэффициента активности неионизованной формы трифенилкарбинола от состава смеси  $H_2O-H_2SO_4$ <sup>51,61</sup> значительно отличается от соответствующей зависимости для гамметтовских индикаторов (см. рис. 2).

Исходя по сути дела, из тех же соображений (специфическая сольватация неионизованной формы арилкарбинолов), Лонг и Шулзе<sup>133</sup> поставили задачу измерить функцию кислотности, отражающую активность протонов в сильнокислой среде (35) с индикаторами-углеводородами. Некоторая работа в этом направлении ими уже выполнена<sup>133</sup>, однако до конца она до сих пор так и не доведена. Возможно, что это связано с определенными экспериментальными трудностями<sup>133</sup>.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J.N.Brönsted, Rec.trav.chim.Pay-Bas, 42, 718, (1923).
2. T.M.Lowry, Chem.and Ind. 42, 43, (1923).
3. T.M.Lowry, J.Chem.Soc., 123, 822, (1923).
4. J.N.Brönsted, Z.phys.Chem.A, 169, 52, (1934).
5. G.M.Lewis, J.Franklin, Inst. 226, 293, (1938).
6. В.Людер, С.Цуффанти. Электронная теория кислот и оснований, Изд.иностр.лит., Москва (1950).
7. М.И.Усанович. Ж.общей химии, 9, 182, (1939).
8. М.И.Усанович. Что такое кислоты и основания? Изд. Казахской ССР, Алма-Ата, (1953).

9. А.И.Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. Изд.АН.СССР, Москва (1960).
10. А.И.Шатенштейн, Успехи химии, 24, 377, (1955).
11. А.И.Шатенштейн, Ж.общей химии, 9, 1603, (1939).
12. E.M.Arnett, in Progress, in Physical Organic Chemistry, Editors: S.G.Cohen, A.Streitwieser, Jr., R.W.Taft, Interscience Publishers, A Division of J.Wiley and Sons, New York, London, 1, 223, (1963).
13. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic L5: Equilibrium Properties of Electrolyte Solutions, 4, Acid-Base Equilibria by E.J.King, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt (1965).
14. Н.А.Измайлов, Электрохимия растворов, Изд.Харьковского университета, Харьков, (1959).
15. Н.Д.Соколов, Успехи физ.наук, 57, 205 (1955)
16. Н.Д.Соколов, ДАН,СССР, 58, 611, (1947).
17. Н.Д.Соколов, ЖЭТФ, 23, 315, (1952).
18. Н.Д.Соколов, Укр.хим.ж. 22, 19, (1946).
19. Д.Г.Кнорре, Н.М.Эмануэль, Успехи хим., 24, 275, (1955).
20. L.Sobczyk, Roczniki Chem.29, 1081, (1955).
21. P.C.McKinney, G.M.Barrow, J.Chem.Phys.31, 294. (1959).
22. М.А.Ковнер, В.А.Чуенков, Изв.АН СССР, серия физическая 14, 435, (1950).
23. Г.Ратайчак, Л.Собчик, Ж.струк.химии, 6, 262, (1965).
24. H.Zimmermann, Z.Elektrochem.65, 821, (1961).
25. S.Bratoz, D.Hadzi, J.Chem.Phys., 27, 991, (1957).

26. R.Blinc, D.Hadzi, in Hydrogen Bonding, Edited by D.Hadzi, Pergamon Press, N.Y. (1959).
27. R.Blinc, D.Hadzi, Spectrochim.Acta, 16, 853, (1960).
28. R.Blinc, D.Hadzi, Molecular Phys. 1, 391, (1958).
29. C.G.Cannon, Spetroschim.Acta 10, 341, (1958).
30. E.R.Lippiucott, R.S.Schroeder, J.Chem.Phys. 23, 1131, (1955).
31. А.И.Стеханов, ДАН СССР, 106, 433, (1956).
32. Е.А.Пшеничнов, Н.Д.Соколов, Оптика и спектроскопия, II, 16 (1961).
33. R.L.Somorjai, D.F.Hornig, J.Chem.Phys, 36, 1980, (1962).
34. G.M.Barrow, Spectrochim.Acta 16, 799, (1960).
35. C.L.Bell, G.M.Barrow, J.Chem.Phys. 31, 300, (1959).
36. C.L.Bell, G.M.Barrow, J.Chem.Phys. 31, 1158, (1959).
37. P.J.Krueger, Can.J.Chem. 42, 201, (1964).
38. D.Hadzi, Z.Electrochim. 62, 1157, (1960).
39. G.M.Barrow, J.Am.Chem.Soc., 78, 5802, (1956).
40. Х.И.Куура, М.Лаанмаа, Л.Э.Эррелине, Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 4, вып. I, 142 (1967).
41. J.W.Smith, J.Chim.Phys. 61, 125, (1964).
42. D.Bethell, V.Gold, Quart, Rev., 12, 173, (1958).
43. A.Hantzsch, Z.phys.Chem. 134, 406, (1928).
44. A.Hantzsch, Z.phys.Chem. 134, 413, (1928).
45. A.Hantzsch, Z.anorg.Chem. 205, 189, (1932).
46. А.Н.Шатенштейн, Теория кислот и оснований, Москва, Госхимиздат, (1949).

47. L.P.Hammett, A.J.Deyrup, J.Am.Chem.Soc., 54, 2721, (1932).
48. M.A.Paul, F.A.Long, Chem.Phys, 57, 1, (1957).
49. N.C.Deno, Survey of Progress in Chemistry, Academic Press, New York, 2, 155, (1964).
50. М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1922 (1966).
51. R.H.Boyd, J.Am.Chem.Soc., 83, 1555, (1963).
52. Н.Б.Либрович, М.И.Винник, ДАН СССР, 166, 647, (1966).
53. K.Bowden, Chem. Revs., 66, № 3, 119, (1966).
54. R.H.Boyd, J.Am.Chem.Soc., 83, 4288, (1961).
55. F.H.Westheimer, M.S.Kharach, J.Am.Chem.Soc., 68, 1871, (1946).
56. N.Deno, J.Jaruselski, A.Schriesheim, J.Am.Chem.Soc., 77, 3044, (1955).
57. V.Gold, B.W.V.Hawes, J.Chem.Soc., 1951, 2102.
58. М.И.Винник, Р.С.Рябова, Ж.Е. Грабовская, Х.Козлов, И.Кюбар, Журнал физ.химии 37, 94 (1963).
59. N.C.Deno, H.E.Berkheimer, W.L.Evans, H.J.Peterson, J.Am.Chem.Soc., 81, 2344, (1959).
60. H.Zollinger, Ann.Rev.Phys.Chem. 13, 391, (1962).
61. N.C.Deno, C.Perizzolo, J.Am.Chem.Soc., 79, 1345, (1957).
62. Ю.Л.Халдна, Х.Э.Лаанесте, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 3, вып. I (7), 143 (1966).
63. N.Deno, H.Berkheimer, J.Chem.Eng.Data, 4, № 4, 1, (1959).
64. N.Deno, H.Berkheimer, J.Org.Chem. 28, 2143, (1963).



65. J.C.McGowan, J.Appl.Chem.(London),4, 41, (1954).
66. N.Deno, C.H.Spink, J,Phys.Chem.67,1347, (1963).
67. W.L.McDevit, F.A.Long, Chem.Revs.,51,119, (1952).
68. H.Reiss, J.Chem.Phys.35,1513, (1961).
69. H.K.Hall,Jr., J.Am.Chem.Soc.,79,5441, (1957).
70. A,F.Trotman,-Dickenson, J.Chem.Soc.,1949, 1293.
71. R.G.Pearson, D.C.Vogelsong, J.Am.Chem.Soc.,80,  
1038, (1958).
72. F.E.Condon, J.Am.Chem.Soc., 87,4481, (1965).
73. F.E.Condon, J.Am.Chem.Soc.,87,4485, (1965).
74. E.Folkers, O.Runquist, J.Org.Chem.29,830, (1964).
75. Лж.Пиментел, О.Мак-Келлан, Водородная связь, Изд.  
"Мир", Москва, (1964).
76. С.Н.Spink, Ph.D.Thesis,Pennsylvania State University,  
University Park, Pennsylvania, U.S.A.  
(1962).
77. Р.С.Рябова, И.М.Медвецкая, М.И.Винник, ЖФХ, 40,  
339 (1966).
78. R.W.Taft, P.L.Levins, Annal.Chem.34,436, (1962).
79. J.T.Edward, J.B.Leane, I.C.Wang. Can.J.Chem.40,  
1521, (1962).
80. Л.Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд.  
ИЛ, Москва (1963).
81. N.Deno, P.Groves, J.Jaruselski, M.Lugash, J.Am.Chem.  
Soc.,82, 4719, (1960).
82. N.Deno, P.Groves, G.Saines, J.Am.Chem.Soc. 81.  
5790, (1959).
83. R.Stewart, T.Mathews, Can.J.Chem.38. 602, (1960).
84. A.Brickstock, J.A.Pople, Trans.Faraday Soc.,50,901(1954)

85. H.C.Longuet-Higgins, J.A.Pople, Proc.Chem.Soc.,  
(London) 68A, 591, (1955).
86. K.Yates, Can.J.Chem.42, 1239, (1964).
87. R.L.Hinmann, J.Lang, J.Am.Chem.Soc., 86, 3796, (1964).
88. A.J.Kresge, G.W.Barry, K.R.Charles, Y.Chiang, J.Am.  
Chem.Soc., 84, 4343 (1962).
- 89 A.J.Kresge, Y.Chiang, Proc.Chem.Soc., 1961, 81.
90. K.Yates, J.B.Stevens, A.R.Katritzky, Can.J.Chem.  
42, 1957, (1964).
91. R.W.Taft, Jr., J.Am.Chem.Soc., 82, 2965 (1960).
92. E.M.Arnett, G.W.Mach, J.Am.Chem.Soc., 86, 2671, (1964).
93. J.F.Bunnet, J.Am.Chem.Soc., 83, 4973, (1961).
94. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность орг.соединений,  
Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, I,  
вып.I, 184 (1964).
95. K.B.Wiberg, Physical Organic Chemistry, J.Willey and  
Sons, Inc., N.Y.London, Sydney, 434, (1964).
96. J.T.Edward, I.C.Wang, Can.J.Chem.40, 966, (1962).
97. J.T.Edward, H.Stollar, Can.J.Chem.41, 721, (1963).
98. K.Yates, J.C.Riordan, Can.J.Chem. 43, 2328, (1965).
99. J.Koskikallio, S.Syrjäpalo, Soumen Kemistilehti,  
B37, 120, (1964).
100. E.N.Arnett, R.D.Bushick, J.Am.Chem.Soc., 86,  
1564, (1964).
101. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность орг.соединений,  
Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 2,  
вып.3(5), 381, (1965).
102. W.M.Schubert, R.H.Quacchia, J.Am.Chem.Soc., 84,  
3778, (1962).

- I03. N.C.Deno, J.Bollinger, N.Friedman, K.Hafer,  
J.D.Hodge, J.J.Hcuser, J.Am.Chem.Soc.,  
85,2998, (1963).
- I04. R.B.Moodie, P.D.Wale, T.J.Whaitis, J.Chem.Soc.,  
1963, 4273.
- I05. T.G.Bonner, J.Phillips, J.Chem.Soc.,B,1966,b50.
- I06. W.F.Giauque, E.W.Hornung, J.E.Kunzler, T.R.Rubin,  
J.Am.Chem.Soc.,82,62, (1960).
- I07. M.J.Jorgenson, D.R.Hartter, 35,878, (1963).
- I08. N.C.Deno, Chemical and Engineering News,42,N<sup>o</sup>10,  
88, (1964).
- I09. N.C.Deno, Papers for Presentation to a Session on  
Fundamental Research during the 28-th  
Midyear Meeting of the American Petro-  
leum Institutes Division of Refining.  
American Petroleum Institute. Philadel-  
phia, 26-63, (1963).
- I10. N.C.Deno, M.J.Wisotsky, J.Am.Chem.Soc., 85,  
1735, (1963).
- III. E.M.Arnett, C.Y.Wu, J.Am.Chem.Soc.,84,1680, (1962).
- I12. V.A.Palm, U.L.Haldna, A.J.Talvik, The chemistry  
of the carbonyl group, Edited by S.Pattai,  
Interscience, Publishers, London, New  
York, Sydney, 430, (1966).
- I13. R.P.Bell, Acid-Base Catalysis, Clarendon Press,  
Oxford (1941).
- I14. R.B.Homer, R.B.Moodie, J.Chem.Soc., 1963,  
4377.
- I15. E.M.Arnett, G.W.Mach, J.Am.Chem.Soc, 88, 1177,  
(1966).

116. T. Mathews, R. Stewart, Can. J. Chem. 38, 602, (1960).
117. J. N. Pearce, A. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 55, 3075, (1933).
118. R. A. Robinson, O. J. Baker, Trans. Roy. Soc., N. Z. 76, 256, (1946).
119. R. Haase, K.-H. Dücker, H. A. Küppers, Ber. Bunsengesell. Phys. Chem., 69, 97, (1965).
120. K. N. Bascombe, R. P. Bell, Disc. Faraday Soc., 24, 158, (1957).
121. R. P. Bell, The Proton in Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1959).
122. E. B. Robertson, H. B. Dunford, J. Am. Chem. Soc., 86, 5080, (1964).
123. C. Perrin, J. Am. Chem. Soc., 86, 256, (1964).
124. Н. Г. Зарахани, М. И. Винник, ЖФХ, 36, 917, (1962).
125. R. J. Gillespie, R. F. M. White, Can. J. Chem., 38, 1371, (1960).
126. G. C. Hood, C. A. Reilly, J. Chem. Phys. 27, 1126, (1957).
127. H. Strehlov, H. Wendt, Z. phys. Chemie (Frankfurt a. M.) 30, 141, (1961).
128. J. T. Clerc, Z. Stefanac, W. Simon, Helv. chim. acta, 48, 1566, (1965).
129. H. M. Koepp, H. Wendt, H. Strehlov, Z. electrochemic, 64, 483, (1960).
130. R. G. Bates, R. J. Cary, J. res. Nat. Bur. Stand., 65A, 495, (1961).
131. Ю. Ф. Рыбкин, Н. Ф. Шевченко, Электрохимия, I 46, (1965).

- I32. F.A.Long, J.Schulze, J.Am.Soc., 83, 3340,  
(1961).
- I33. F.A.Long, J.Schulze, J.Am.Chem.Soc., 86, 327,  
(1964).
- I34. N.C.Deno, in Progress in Physical Organic Chemistry, Editors: S.G.Cohen, A.Stretwieser, R.W.Taft, Interscience Publishers, A Division of J.Wiley and Sons, New York, London, Sydney 2, 129, (1964).
- I35. К.С.Казанский, С.Г.Энтелис, Кинетика и катализ, 3,  
36, (1962).
- I36. С.Г.Энтелис, К.С.Казанский, Г.А.Коган, Кинетика  
и катализ, 4, 277, (1963).
- I37. J.P.Durand, M.Davidson, M.Hellin, F.Coussebant,  
Bull,Soc.Chim.France 1966,43.
- I38. W.M.Schubert, B.Lamm, J.Am.Chem.Soc., 88, 120,  
(1966).
- I39. A.Gandini, P.H.Plesch, J.Chem.Soc., 1965.  
6019.
- I40. V.Bertoli, P.H.Plesch, Chem.Comm. 1966, 625.
- I41. S.Bywater, D.J.Worsfold, Can.J.Chem. 44, 1671,  
(1966).
- I42. W.M.Schubert, B.Lamm, J.R.Keeffe, J.Am.Chem.Soc.,  
86. 4727, (1964).
- I43. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакционная способность  
органических соединений. Изд.Тартуского  
госуниверситета, Тарту, 3, вып.І, 199 (1966).
- I44. C.F.Wells, Trans.Faraday, Soc., 61, N<sup>o</sup> 514, 2194,  
(1965).



- I45. C.F.Wells, Trans.Faraday Soc., 62, N° 562,  
2815, (1966).
- I46. C.F.Wells, Nature, 196. N° 4856, 770 (1962).
- I47. Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Ж.физ.химии, 38, 2807, (1964).
- I48. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 3, вып.4, 91, (1966).
- I49. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 3, вып.4, 110, (1966).
- I50. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Х.Э.Лаанесте, Р.К.Пюсс. ЖФХ, 38, 863, (1964).
- I51. Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Х.И.Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 2, вып.4, 91, (1965).
- I52. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 3, вып.2, 187, (1966).
- I53. Ю.Халдна, Л.Плоом, А.Маароос, Ученые записки Тартуского госуниверситета, Тарту, 127, 65, (1962).
- I54. Ю.Халдна, Х.Куура, Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 3, вып.4, 101, (1966).
- I55. Ю.Л.Халдна, В.Я.Пальм, ДАН СССР, 135, 667, (1960).
- I56. Ю.Л.Халдна, Исследование основности ацетона. Канд. дисс. Тартуский госуниверситет, Тарту, (1962).

- I57. В.П.Палы, Ю.Л.Халдна, А.И.Тальвик, А.Э.Мей, Ж.физ. химии, 36, 2499, (1962).
- I58. Ю.Л.Халдна, А.И.Тальвик, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии. Изд.Тартуского государственного университета, Тарту, I, 283, (1962).
- I59. E.Högfeldt, L.Leifer, Arkiv för Kemi 21, № 25, 285, (1962).
- I60. J.E.Gordon, J.Org.Chem., 26, 738, (1961).
- I61. C.F.Wells, Trans.Faraday Soc., 63, № 529, 147, (1967).
- I62. Н.Г.Зарах<sup>9</sup>ани, В.В.Будылина, М.И.Винник, Ж.физ.химии, 39, I56I, (1965).
- I63. М.И.Винник, Н.Г.Зарахани, Ж.физ.химии, 38, 907, (1964).
- I64. М.И.Винник, Н.Г.Зарахани, ДАН СССР, I52, 272I, (1963).
- I65. H.J.Campell, J.T.Edward, Can.J.Chem. 38, 2109, (1960).
- I66. Ю.Халдна, Х.Куура, Э.-М.Тамме, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского государственного университета, 4, вып.4, I60, (1967).
- I67. R.Steward, K.Yates, J.Am.Chem.Soc., 80, 6355, (1958).
- I68. A.Fischer, B.A.Grigor, J.Packer, J.Yaughan, J.Am.Chem.Soc., 85, 4208, (1961).
- I69. R.Stewart, M.K.Ganger, R.B.Moodie, L.J.Muenster, Can.J.Chem. 41, 1065, (1963).
- I70. G.Culbertson, R.Petit, J.Am.Chem.Soc., 85, 741 (1963).
- I71. K.Yates, R.Stewart, Can.J.Chem., 37, 664, (1959).
- I72. L.A.Flexser, L.P.Hammett, A.Dingwall, J.Am.Chem.Soc., 57, 2103, (1935).
- I73. K.Yates. H.Wai, Can.J.Chem., 43, 2131, (1965).

- I74. L.S.Guss, J.M.Kolthoff, J.Am.Chem.Soc., 62, 1494, (1940).
- I75. Ю.Л.Халдна, Т.К.Родима, Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 3, вып.2, I69, (1966).
- I76. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 4, вып.1, I8I (1967).
- I77. Ж.Е.Грабовская, М.И.Винник, ИФХ, 40, 2272, (1966).
- I78. P.A.H.Wyatt, Disc.Faraday Soc., 24, 162, (1957).
- I79. K.Yates, H.Wal, J.Am.Chem.Soc., 86, 5408, (1964).

Weak bases in aqueous strong acids. The role of  
specific solvation.

Ü.L. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received May 20, 1968.

Summary

The review in the field of the specific solvation phenomena accompanying the protonation of weak bases in aqueous strong acids is presented. The literature is reviewed (as a rule) up to July 1966. The main topics examined are:

1. Modern views on the nature of acid-base interaction.
2. Acidity functions, specific solvation and activity coefficients of indicators.
3. Klassifikation of weak bases proceeding from the viewpoint of the specific solvation phenomena accompanying their protonation.
4. A new interpretation for the classical Hammett's  $H_0$  acidity function.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПРОТОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ.  
УІ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ, КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Д.Р. Сийгур, Ю.Л. Халдна  
Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
гор. Тарту, Эст. ССР

Поступило 22 апреля 1968 г.

Использованная аппаратура и кондуктометрическая методика исследования протонизации электронейтральных органических оснований в водных растворах минеральных кислот описаны в работе I.

Этилацетат ("ч") очищался ректификацией. Использовалась фракция, кипящая при  $77,1 - 77,2^{\circ}\text{C}$  (754 мм ртут.),  
 $d_4^{20} = 0,9004$ ,  $n_D^{20} = 1,3724$ .

Метилпропионат ("ч") очищался ректификацией. Использовалась фракция кипящая при  $79,7 - 79,9^{\circ}\text{C}$  (758 мм ртут.),  
 $d_4^{20} = 0,9168$ ,  $n_D^{20} = 1,3765$ .

Этилпропионат ("ч") очищался ректификацией. Использовалась фракция кипящая при  $99,0 - 99,1^{\circ}\text{C}$  (760 мм рт. ст.)  
 $n_D^{20} = 1,3840$ ,  $d_4^{20} = 0,8932$ . Уксусная кислота имела темп.пл.  $16,5^{\circ}\text{C}$ .

Пропионовая кислота ("ч") ректифицировался в вакууме и имела  $d_4^{20} = 0,9958$ ,  $n_D^{20} = 1,3865$ .

**В**- хлорпропионовая кислота ("ч") очищалась трехкратной перекристаллизацией из воды, имела т. пл.  $41,0^{\circ}\text{C}$ .

Все кондуктометрические измерения проводились при температуре  $25,0^{\circ}\text{C}$ .

Концентрации водных растворов серной кислоты были установлены по буре и по окиси ртути методом весового титрования.



Исследуемые вещества добавлялись к водным растворам серной кислоты в количестве до 0,2% (по весу).

Влияние исследуемых оснований на электропроводность раствора серной кислоты характеризуется величиной

$$\gamma = \frac{1}{S_0} (\kappa_1 - \kappa_2) \quad (1)$$

где  $S_0$  - концентрация прибавленного основания (моль/л);

$\kappa_1$  - ожидаемое значение удельной электропроводности раствора, если разбавление основанием  $S$  равносильно разбавлению эквивалентным количеством воды;  $\kappa_2$  - экспериментальное полученное значение удельной электропроводности раствора.

В сообщении <sup>I</sup> показано, что

$$\gamma = \frac{h_0}{h_0 + K} (\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{SH^+}) \quad (2)$$

где  $h_0$  - кислотность раствора по Гаммету;  $K$  - константа основности;  $\lambda_{H_3O^+}$  и  $\lambda_{SH^+}$  - эквивалентные электропроводности  $H_3O^+$  и  $SH^+$  соответственно.

Величина  $\gamma$  была вычислена по уравнению <sup>2,3</sup>

$$\gamma = \frac{10^3}{[B_0]} \left( \frac{K}{R_0 + \Delta R} - \frac{K}{R_2} \right) \quad (3)$$

где  $K$  - постоянная ячейки (в см<sup>-1</sup>)  $R_0$  и  $R_2$  сопротивления электролита до и после прибавления основания  $B$ , (приведенные к одной и той же температуре).

$\Delta R$  - изменение сопротивления электролита за счет разбавления раствора.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости  $\lg \gamma$  от функции кислотности  $H_0$ <sup>4</sup>.

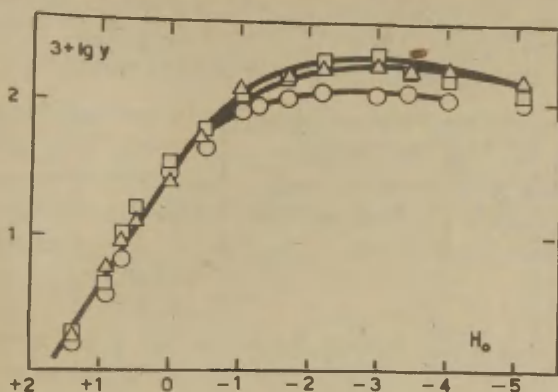


Рис. 1. Зависимость  $\lg y$  для карбоновых кислот (2) от функции кислотности  $H_0$ :

○ - уксусная кислота, □ - пропионовая кислота,  
 Δ -  $\beta$  - хлорпропионовая кислота

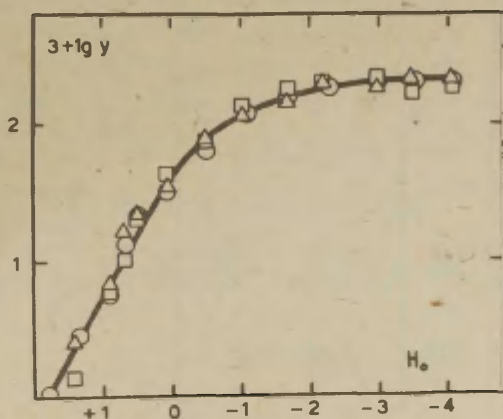


Рис. 2. Зависимость  $\lg y$  для сложных эфиров (2) от функции кислотности  $H_0$ :  
 ○ - этилацетат, □ - метилпропионат, Δ - этилпропионат

Таблица I

Значения  $pK$  для карбоновых кислот (уксусная, пропионовая  $\beta$ -хлорпропионовая кислота) и сложных эфиров (этилацетат, метилпропионат и этилпропионат)

Основание		$pK + \delta t_{pK}^{n-1} \cdot \frac{*}{5\%}$	Значения $pK_a$ в литературе
Уксусная кислота	124	$- 0,58 \pm 0,10$	$- 6,12$ (спектрофотометрический метод) <sup>8</sup> $- 6,10$ <sup>12</sup> $- 6,2$ <sup>13</sup>
Пропионовая кислота	172	$- 0,57 \pm 0,13$	$- 6,8 \pm 0,3$ (спектрофотометрический метод) <sup>7</sup> $- 6,33$ (спектрофотометрический метод) <sup>8</sup>
$\beta$ -хлорпропионовая кислота	189	$- 0,66 \pm 0,11$	
Этилацетат	205	$- 0,51 \pm 0,11$	$- 5,56$ (спектрофотометрический метод) <sup>14</sup> $- 6,9$ (спектрофотометрический метод) <sup>15</sup> $- 5,1$ (по смещению частоты поглощения - OD группы метанола в ИК спектре) <sup>16</sup>
Метилпропионат	200	$- 0,57 \pm 0,10$	—
Этилпропионат	210	$- 0,51 \pm 0,13$	—

\*  $t_{pK}^{n-1} \cdot \frac{1}{5\%}$  множитель Стьюдента <sup>21</sup>.

Выбор функции кислотности в данном случае не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на численные значения  $pK$ , так как в разбавленных растворах кислоты, где проводились вычисления  $pK$ , значения всех функций кислотности практически совпадают <sup>5,6</sup>.

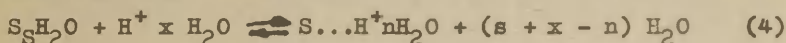
Влиянием кислотного гидролиза сложных эфиров на соответствующие значения  $\alpha$  (и следовательно, на  $pK$ ) можно пренебречь, поскольку в условиях наших экспериментов для измерения сопротивления раствора потребовалось до 5 мин., и за это время гидролизуетс<sup>я</sup> не более 15% - 20% от прибавленного количества сложного эфира <sup>20</sup>.

### Обсуждение результатов

Основность карбоновых кислот и сложных эфиров исследовалась до сих пор в основном спектрофотометрическим методом (см. табл. I). Согласно этим данным, сложные эфиры и карбоновые кислоты являются значительно более слабыми основаниями, чем это вытекает из наших результатов (см. табл. I).

В этом смысле карбоновые кислоты и сложные эфиры ведут себя аналогично кетонам <sup>9,10</sup> и спиртам <sup>II</sup>.

Можно допустить, что полученные в настоящей работе значения  $pK$  характеризуют равновесие <sup>2,17-19</sup>



где  $S$  - карбоновая кислота или сложный эфир.

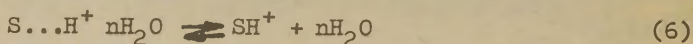
В условиях практического постоянства активности воды ( $a_{H_2O}$ ) положение равновесия (4) определяется только кислотностью среды  $n_0$  <sup>17</sup> и

$$pK_s = \frac{n_0 [S \cdot s H_2O]}{S \dots H^+ nH_2O} \quad (5)$$

Следовательно, для изученных карбоновых кислот и сложных эфиров значения, определённые нами,  $pK = pK_s$  (5) (см. табл. I).

Значения  $pK_a$  (см. табл. I) для уксусной, пропионовой кислот и этилацетата, полученные спектрофотометрическим ме-

тодом (см. табл. I), относятся, повидимому, к дегидратационным равновесиям частиц типа  $S...H^+nH_2O$  (как и аналогичные значения  $pK_a$  в случае спиртов <sup>ii</sup> и кетонов <sup>9,10</sup>)



## В ы в о д ы

- I. Кондуктометрическим методом в водной серной кислоте изучено комплексообразование между гидратированными протонами и следующими основаниями: уксусная, пропионовая, **β**-хлорпропионовая кислоты, этилацетат, метилпропионат и этилпропионат при 25°C.  
Вычислены соответствующие константы равновесия ( $pK_a$ ).
2. Полученные константы равновесия сопоставлены с имеющимися литературными данными об основности рассматриваемых карбоновых кислот и сложных эфиров. Обнаруженные при этом расхождения могут быть объяснены с точки зрения комплексообразования между карбоновыми кислотами (сложными эфирами) и гидратированными протонами.

## Л и т е р а т у р а

- I. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госуниверситета, Тарту, 3, вып. 4(10) 1966
2. Ю.Л. Халдна, Исследование основности ацетона. Кандидатская диссертация, Тартуский госуниверситет, Тарту 1962
3. Ю.Л. Халдна, В.А. Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960)
4. М.И. Винник, Успехи химии 35, 1897, 1966
5. N.C. Deno, Survey of Progress in Chemistry. Academic Press. N.Y. Vol. 2, 155, 1964
6. И.М. Гинзбург, Э.С. Петров, А.И. Шатенштейн, Журнал общей химии, 34, 2294, (1964)



7. J.T. Edward, I.C. Wang, Can. J. Chem. 40, 966, (1962)
8. S. Hoshino, H. Hosoza, S. Nagamura, Can. J. Chem. 44, 1961, (1966)
9. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госуниверситета 3, вып. 2(8), 187, 1966
10. Ю.Л. Халдна, Х.Э. Лаанесте, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госуниверситета 3, вып. I, 143, 1966
11. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госуниверситета 3, вып. I, 199, 1966
12. A.R. Goldfarb, A. Mele, N. Gutstein, J. Am. Chem. Soc.;, 77, 6194, (1955)
13. M.A. Paul, F.A. Long, Chem. Rev. 57, 1, 1957
14. М.И. Винник, Н.Б. Либрович, Журнал физ. химии, 41, 2013 (1967)
15. C.A. Lane, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2521, (1964)
16. W. Gordy, S.C. Stanford, J. Chem. Phys. 8, 175, (1940)
17. Ю.Л. Халдна, Р.К. Пюсс, Журнал физ. химии, 38, 2807, (1964)
18. Ю.Л. Халдна, Реакционная способность органических соединений, I, вып. I, 184, 1964
19. V.A. Palm, Ü.L. Haldna, A.J. Talvik, The Chemistry of the Carbonyl Group, Edited by S. Patai, Interscience Publishers, London, New York, Sydney, 421, 1966
20. Ю.Р. Сийгур, Т. Коэметс, Ю.Л. Халдна, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госуниверситета 5, вып. I, 204, 1968.
21. В.В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, Москва, 1960

Basicity Studies of Organic Compounds by  
Conductometric Method. VI The Protonation of Some  
Esters and Carboxylic Acids

J.R. Siigur, Ü.L. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Received April 22, 1968.

S u m m a r y

The conductometric method described previously<sup>1</sup> has been used for the estimation of the basicity of following compounds: acetic acid, propionic acid,  $\beta$ -chlorpropionic acid, ethylacetate, methylpropionate and ethylpropionate at 25°C. The respective pK values are listed in Table 1 (column 3). It appears very likely that these pK-s are the equilibrium constants for reaction (4). This means that all bases studied behave themselves in the system  $H_2O - H_2SO_4$  quite similarly to the ketones<sup>9</sup> and alcohols<sup>11</sup>.

The basicity constants for acetic acid<sup>8,12,13</sup>, propionic acid<sup>7,8</sup> and ethylacetate<sup>14,15</sup>, determined by the spectrophotometric method are probably due to the dehydration of the complexes  $S...H^+nH_2O$  as it has been suggested for other weak bases<sup>18,19</sup>.

Цена I руб.